ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



32. BAND HEFT 3 APRIL 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

physik. Chem. (B)

Printed in Germany

lbst
die
und
nes

nie.

se 1.
Nr. 2.
200.

Inhalt.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, die gleiche Anzahl auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, dass Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig C1, Linnéstr. 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Lotzestrasse 8, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Würzburg, Keesburgstrasse 28.

Kinetik der Äthylenhydrierung an Skelettkontakten.

Von

Georg-Maria Schwab und **Hugo Zorn**[1]).

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 2. 36.)

Es werden Schmelzkontakte aus den Legierungen *NiSi*, $NiSi_2$ und $NiAl_2$ hergestellt, analysiert und charakterisiert. In einer verbesserten Thermosyphonapparatur wird die Geschwindigkeit der Äthylenhydrierung an diesen Kontakten im Temperaturgebiet von 0° bis 180° und bei Drucken von 50 bis 250 mm gemessen. Für den aus *NiSi* hergestellten und gealterten Kontakt lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit auf Grund der LANGMUIR-HINSHELWOODschen Theorie darstellen, wobei Werte für die Adsorptionswärmen an aktiven Zentren und erstmalig auch für die wahre Aktivierungswärme gewonnen werden, die eine „Tunnelreaktion" ausschliessen. Die Kinetik an den übrigen, aktiveren Kontakten ist formal ähnlich, beruht aber auf einer geschwindigkeitsbestimmenden Diffusion, was durch verschiedene Kriterien übereinstimmend bewiesen wird. Aus den Beobachtungen ergibt sich die Vorstellung, dass die aktiven Zentren der Skelettkontakte sich im wesentlichen im Inneren der Körner befinden und dort nur durch Diffusion in Poren zugänglich sind. Je nach der Aktivität und der Temperatur ist entweder die Reaktion an den Zentren oder die Diffusion durch die Poren geschwindigkeitsbestimmend. Röntgenaufnahmen geben weiteren Aufschluss über die Lage der aktiven Zentren.

Einleitung.

1. Die katalytische Hydrierung.

Die katalytische Hydrierung des Äthylens an Kupfer, Nickel, eisen-kupferhaltiger und nickelhaltiger Kohle verläuft nach Arbeiten von PEASE und HARRIS[2]), PEASE[3]), DOHSE, KÄLBERER und SCHUSTER[4]) sowie SCHUSTER[5]) bei normalen Drucken unabhängig von der Äthylenkonzentration im Gasraum und proportional der Wasserstoffkonzentration im Gasraum. Die Unabhängigkeit vom Äthylendruck muss als Sättigungsgebiet einer Adsorptionsisotherme aufgefasst werden, denn sowohl beim Übergang zu äusserst kleinen Drucken (ZUR STRASSEN[6])) als auch bei Schwächung der Adsorption durch die konkurrierenden Lösungskräfte an einem gelösten Äthylenderivat (SCHWAB und

---

[1]) Einzelheiten in ZORN, H., Diss. München 1936. [2]) PEASE, R. N. und HARRIS, C. A. J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2503. [3]) PEASE, R. N., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1876. [4]) DOHSE, H., KÄLBERER, W. und SCHUSTER, C., Z. Elektrochem. **36** (1930) 677. [5]) SCHUSTER, C., Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 406. [6]) ZUR STRASSEN, H., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 81.

BRENNECKE[1])) kann die vollständige Adsorptionsisotherme beobachtet werden. Dass auch für den hydrierenden Wasserstoff unter Umständen Adsorptions- bzw. Sorptionssättigung auftreten kann, zeigen Messungen von SCHWAB und RUDOLPH[2]) und SCHWAB und BRENNECKE loc. cit., sowie die allgemeine Hydrierungserfahrung.

Sehr auffallend ist das Temperaturverhalten der Äthylenhydrierung. Fast alle Autoren (ausser den oben genannten auch KLAR[3])) beobachten ein Temperaturmaximum der Reaktionsgeschwindigkeit um 130°. Abgesehen davon ist der Temperaturkoeffizient auch unterhalb des Maximums auffallend gering; er entspricht einer scheinbaren Aktivierungswärme von nur 3 bis 8 kcal. Diese Tatsache hat — abgesehen von der Möglichkeit, dass nur ein Diffusionsvorgang zur Messung gelangt[4]) — zu der besonders von MARK und seiner Schule mehrfach aufgeworfenen Frage geführt, ob man in dieser Reaktion vielleicht die oft gesuchte „Tunnelreaktion" vor sich habe, d. h. einen aktivierungslosen quantenmechanischen Übergang in den Endzustand durch Resonanz.

Indes zeigten Versuche von ZUR STRASSEN[5]) bei sehr geringen Drucken, dass der Geschwindigkeitsabfall bei steigender Temperatur oberhalb des Maximums daher rührt, dass nunmehr die Äthylenadsorption nicht mehr Sättigung erreicht und daher die steigende Reaktionsgeschwindigkeit durch die fallende Adsorptionsdichte des Äthylens kompensiert wird. Nach dieser Auffassung und ihrer quantitativen Durcharbeitung durch SCHWAB[6]) ist die scheinbare Aktivierungswärme unterhalb des Maximums gegeben durch die Differenz $q_w - \lambda_{H_2}$ der wahren Aktivierungswärme q_w und der Wasserstoffadsorptionswärme λ_{H_2}. Dieser Differenzbetrag ergibt sich an Nickel zu 7 kcal, und es fragt sich, ob dieser immer noch sehr kleine Wert auf eine Tunnelreaktion hindeutet oder aber nur die Differenz zweier erheblich grösserer Zahlen ist. Für die Hydrierung in Lösung wenigstens haben kürzlich MAXTED und MOON[7]) unter Benutzung eines kalorimetrischen λ_{H_2} q-Werte von 23 bis 26 kcal wahrscheinlich gemacht.

---

[1]) SCHWAB, G.-M. und BRENNECKE, W., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 393.
[2]) SCHWAB, G.-M. und RUDOLPH, L., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 427.
[3]) KLAR, R., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 215; (A) **174** (1935) 1; (B) **27** (1935) 319. [4]) SCHUSTER, C., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 249. [5]) ZUR STRASSEN, H., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 81. [6]) SCHWAB, G.-M., Z. physik. Chem. (A) **171** (1935) 421. [7]) MAXTED, E. B. und MOON, C. H., J. chem. Soc. London **1935**, 1190.

Eine Entscheidung durch reaktionskinetische Messungen von λ_{H_2} an den aktiven Zentren selbst ist aber nur möglich (vgl. SCHWAB[1])), wenn es gelingt, auch für den Wasserstoff gebrochene Reaktionsordnung und damit Adsorptionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Diese Möglichkeit ergab sich glücklicherweise bei der Untersuchung von Skelettkontakten.

2. Die Skelettkontakte.

Skelettkontakte oder Schmelzkontakte sind Metalle, die aus ihren Legierungen durch Herauslösen der anderen Komponente gewonnen worden sind. Nickelschmelzkontakte wurden zuerst von MURAY RANEY[2]) durch Zersetzen von Nickel—Aluminium- oder Nickel—Siliciumlegierungen mit Lauge hergestellt und erfolgreich zur Fetthärtung verwandt[3]). F. FISCHER und K. MEYER[4]) führten sie in die Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ein, wo sie sich den sonst benutzten Nickel—Mangan—Aluminium—Kieselgurkontakten bei ähnlich selektiven Leistungen durch ihre grössere Wärmeleitfähigkeit und bequemere Darstell- und Regenerierbarkeit überlegen zeigten.

Die im Vergleich zu gewöhnlichen Nickelkontakten starke und spezifische katalytische Wirkung der Legierungsskelette führt F. FISCHER auf eine besondere Struktur zurück. Es sollen nämlich nach dem Herauslösen des Siliciums oder Aluminiums die meisten Nickelatome nicht in der dem gewöhnlichen Gitter entsprechenden normalen Lage aneinander haften, sondern durch Zwischenräume getrennt sein. Die so entstandenen Gitterdeformationen und die unvollständige Absättigung der Valenzen sollen die besonderen katalytischen Wirkungen der Legierungsskelette bedingen.

Schon oft ist nach Zusammenhängen zwischen Atomabständen und katalytischen Eigenschaften gesucht worden, zuletzt von ECKELL[5]), der auch die ältere Literatur hierüber anführt. Jedoch wird in allen diesen Fällen zugleich mit dem Gitterabstand auch die chemische Natur des Katalysators verändert. Dass durch besondere Herstellungsweise anomale Atomabstände in ein- und derselben Substanz

[1]) SCHWAB, G.-M., Erg. exakt. Naturwiss. **7** (1928) 311. [2]) Amerikanisches Patent Nr. 1563587 (September 1924). Amerikanisches Patent Nr. 1628190 (Mai 1926). [3]) O. SCHMIDT (Z. physik. Chem. **118** (1925) 193) hat um dieselbe Zeit besonders oberflächenreiche Präparate aus einer Nickel—Magnesium-Legierung erhalten (siehe auch INSLEY, J., J. physic. Chem. **34** (1935) 623). [4]) FISCHER, F. und MEYER, K., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 253. [5]) ECKELL, J., Z. Elektrochem. **39** (1933) 423, 433, 807, 855.

geschaffen werden können, darauf weisen z. B. die Arbeiten von ADKINS mit LAZIER[1]) und mit BISCHOFF[2]), FINZEL[3]), HÜTTIG, KOSTELITZ und FEHÉR[4]) und EVANS und NEWTON[5]) hin, nach denen die Wirksamkeit eines Katalysators weitgehend vom Ausgangsmaterial und der Vorgeschichte abhängt. Diese beiden Einflüsse können die Spezifität der Oberfläche (Korngrösse, Zahl und Art der aktiven Zentren) an demselben Stoff vielseitig verändern, ohne dass dabei die Gitterabstände des Grundmaterials verändert zu sein brauchen.

Die Frage nach der Struktur der Legierungsskelette soll in der vorliegenden Arbeit einerseits durch kinetische Analyse der Äthylenhydrierung und Vergleich mit gewöhnlichen Nickelkontakten, andererseits auf Grund von Röntgenaufnahmen entschieden werden.

Ausgangsmaterialien.

1. Die Legierungen.

In Ermangelung eines Induktionsofens, wie ihn F. FISCHER und K. MEYER[6]) benutzt haben, wurde zum Erschmelzen der Legierungen der DEGUSSA-Liliputofen verwendet, bei dem ein Leuchtgas-Luftgemisch an Kontaktröhrchen zur Verbrennung kommt. Als Gefässe dienten DEGUSSA-Korundtiegel von zylindrischer Form (Durchmesser 3·5 cm, Höhe 6 cm).

Zur Herstellung von Nickel—Siliciumlegierungen wurde ein Gemisch von kobaltfreiem granuliertem Nickel mit grobkörnigem technischem Silicium 25 Minuten auf 1600° erhitzt. Die Darstellung der Nickel—Aluminium-Legierungen geschah auf gleiche Weise, aber unter Verwendung eines kompakten Stückes reinen Aluminiums. Pulvrige Leichtelemente sind ungeeignet, da sie sich im Ofen schnell mit einer Oxydhaut überziehen und sich nicht legieren.

Es wurden vier Legierungen mit den empirischen Summenformeln $NiSi$, $NiSi_2$, $NiAl$, $NiAl_2$ hergestellt. Von diesen kann $NiAl$ kein weiteres Interesse beanspruchen, da es selbst beim Kochen von konzentrierter Lauge nicht angegriffen wird (Resistenzgrenze).

---

[1]) ADKINS, H. und LAZIER, W. A., J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1671. [2]) ADKINS, H. und BISCHOFF, F., J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 807. [3]) FINZEL, T. W., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 142 150. [4]) HÜTTIG, G. F., KOSTELITZ, O. und FEHÉR, J., Z. anorg. allg. Chem. **198** (1931) 206. [5]) EVANS, R. M. und NEWTON, W. L., Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. **18** (1926) 513. [6]) FISCHER, F. und MEYER, K., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 253.

Die Nickel—Silicium-Legierungen wurden zur Analyse mit Salpeter-Flusssäure aufgeschlossen und dann das Nickel nach LÖFFELBEIN und SCHWARZ[1]) als Oxalat titriert. $NiAl_2$ wurde zur Analyse mit Alkali zersetzt, Nickel von einem etwaigen Aluminiumrest durch Dimethylglyoxim in Gegenwart von Weinsäure getrennt und wie oben titriert. Die Analysen von $NiAl_2$ stimmten innerhalb von 1% überein, während bei den Siliciumlegierungen Abweichungen bis zu 5% vorkamen.

In Tabelle 1 sind Zusammensetzung und Eigenschaften der Legierungen angegeben. Man erkennt aus der Tabelle, dass bei den nickelärmeren und spezifisch leichteren Legierungen $NiSi_2$ und $NiAl_2$ Porosität und Zersetzbarkeit durch Lauge grösser, der Zusammenhalt der Kristallite (Festigkeit) kleiner ist als bei $NiSi$ und $NiAl$. Im Zusammenhang damit steht, wie wir später finden werden, die Tatsache, dass die aus den erstgenannten hergestellten Kontakte aktiver sind als der aus $NiSi$ gewonnene.

Tabelle 1.

Legierung	Prozent Ni		Aussehen und Oberfläche	Ritzhärte	Dichte	Festigkeit	Zersetzbarkeit durch $NaOH$
	Analyse	Theorie					
$NiSi_2$	47	51	blau glänzend porös	6	4·2	zerbröckelt leicht	leicht, schon in der Kälte
$NiSi$	68	68	grau glänzend wenig porös	6	5·8	schwerer zu pulvern	schwer, erst beim Kochen
$NiAl_2$	50	52	blau glänzend porös	6	4·4	zerbröckelt leicht	leicht, schon in der Kälte
$NiAl$	—	69	blau glänzend porenlos	6	5·3	sehr schwer zu zerschlagen	unzersetzlich

2. Die Kontakte.

Vor der Zersetzung wurden die Legierungen im Achatmörser zu Körnern verschiedener Grösse zerdrückt. $NiSi$ kochte man dann in einem Rundkolben unter Rückfluss 20 Stunden lang mit dem dreifachen der theoretisch nötigen Menge Natronlauge (1:3).

Zu den nickelärmeren Legierungen wurde wegen ihrer Neigung zu stürmischer Zersetzung die Lauge portionsweise in der Kälte, ebenfalls im Überschuss, zugefügt. Vom Ende der ersten stürmischen Reaktion an wurde dann $NiSi_2$ noch 15 Stunden, $NiAl_2$ 10 Stunden am Rückfluss gekocht. Darauf goss man die Natrium-Silicat- bzw. Aluminat-haltige Lauge ab und dekantierte das zurückbleibende Nickel zweimal mit heisser verdünnter Lauge und sechsmal mit kochendem

[1]) LÖFFELBEIN, W. und SCHWARZ, J., Chem.-Ztg. **47** (1923) 369.

Wasser. Die fertigen Katalysatoren wurden, weil sie leichter pyrophor waren, unter Wasser in geschlossenen Gefässen aufbewahrt. Ihre Eigenschaften sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Kontakt aus	Aussehen	Dichte	Festigkeit	Relative Aktivität (bei 150° C)
$NiSi_2$	dunkel	6·8	zerbröckelt leicht	3
$NiSi$	glänzend	7·0	schwerer zu pulvern	1
$NiAl_2$	dunkel	5·5	zerbröckelt leicht	6

Dichtebestimmungen.

Die Dichte der Legierungen wurde nach der Auftriebsmethode bestimmt. Eine gewisse Menge Substanz wurde, auf einem Platinnetz liegend, mit einer auf 0·5 mg ablesbaren Torsionswaage einmal in Luft, das andere Mal in Wasser gewogen. Der Quotient: Gewicht in Luft/Auftrieb ergab die Dichte der Legierung.

Die luftempfindlichen Schmelzkontakte selbst wurden in geeigneten Pyknometerchen und nach Evakuieren und Zuschmelzen im Vakuum gewogen. Die Ergebnisse der Dichtebestimmungen sind in den Tabellen 1 und 2 angeführt.

3. Die Gase.

Der benötigte Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von Kalilauge zwischen Nickelelektroden gewonnen, zur Befreiung von Sauerstoff über erhitzten Palladium-Ton geleitet, durch zwei Fallen mit flüssiger Luft getrocknet und in einen hochevakuierten Rundkolben gefüllt, der dann mittels Schliff an die noch zu beschreibende Messapparatur angesetzt wurde.

Reines verdichtetes Äthylen stellte in dankenswerter Weise die Linde-Gesellschaft Höllriegelskreuth zur Verfügung. Das Gas wurde durch einen Blasenzähler mit Wasser geleitet und in einem Calciumoxydturm getrocknet. In einer Falle wurde es dann mit flüssiger Luft kondensiert. Die Reinheit wurde durch Dampfdruckmessung bei −112°, in schmelzendem Schwefelkohlenstoff als Bad, kontrolliert. Bei dieser Temperatur soll Äthylen einen Dampfdruck von 455 mm Quecksilber haben[1]). Die Fraktion von 457 bis 447 mm wurde über ein Phosphorpentoxydrohr in den evakuierten Vorratskolben verdampft.

Messverfahren.

1. Apparatur.

Da die von SCHWAB, STAEGER und von BAUMBACH[2]) benutzte, auf dem Thermosyphonprinzip beruhende Apparatur sich für die Mes-

[1]) Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. II. 5. Aufl. S. 1357. [2]) SCHWAB, G.-M., STAEGER, R. und v. BAUMBACH, H. H., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 65.

sung heterogener Gasreaktionen an ungeformten Kontakten gut bewährt hat (siehe SCHWAB und STAEGER[1])), wurde sie für die vorliegende Arbeit übernommen und in einigen Punkten verbessert.

Der Grundgedanke jener Apparatur ist, dass das Reaktionsgemisch infolge einer Temperaturdifferenz in einer Kreisleitung umläuft und dadurch der Katalysator stets von Frischgas der manometrisch angezeigten Zusammensetzung umspült ist. Die neue Versuchsanordnung geht aus Fig. 1 hervor.

Die am anderen Orte[2]) beschriebene Kreisleitung R I-S_3-B-S_2 wurde von den Schwankungen der Zimmertemperatur völlig unabhängig gemacht, indem der heisse Teil R I in einen wasserumspülten metallischen Luftmantel Z gesetzt wurde,

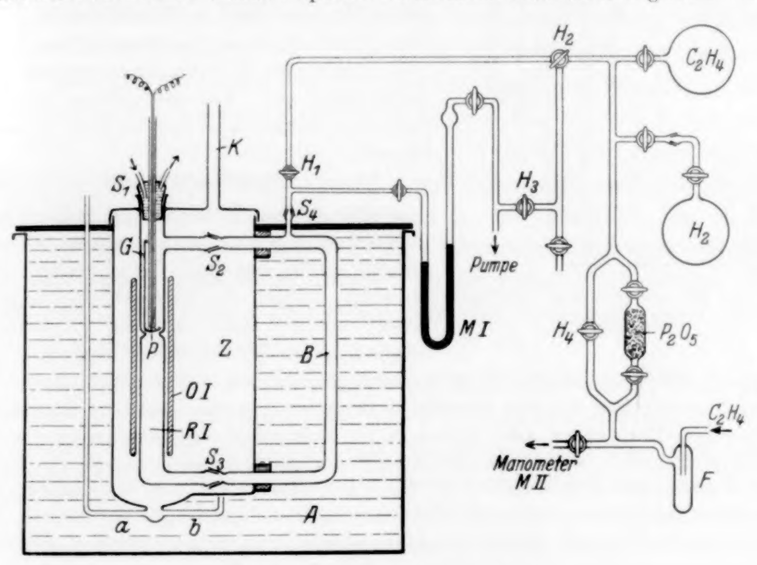


Fig. 1. Die Umlaufapparatur.

der vortemperierte Luft über a und b empfing und über k entliess. Der kalte Teil B tauchte direkt in das Wasser eines 50-Liter-Thermostaten A. Die Heizschaltung des Ofens war die von STAEGER[3]) angegebene.

Das Platinnetz P trug zum bequemen Ein- und Ausbringen und zur Wägung der Kontakte unter Wasser einen in ein Häkchen auslaufenden sehr dünnen Stiel G aus Supremaxglas.

Für kinetische Untersuchungen bei Temperaturen von 0° bis etwa 90°, wo der Dichteunterschied die Strömung nicht mehr genügend aufrecht erhält, wurde an Stelle des Bügels B ein zweites Supremaxheizrohr R II (siehe Fig. 2) eingesetzt, das R I analog gebaut war. Der Ofen O II war gegen Berührung mit dem Thermo-

[1]) SCHWAB, G.-M. und STAEGER, R., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 418.
[2]) Siehe Anm. 2, S. 174. [3]) STAEGER, R., Diss. München 1932.

statenwasser durch einen Glasmantel E, der zwei Ansatzrohre e und f für die Stromzuführungen trug, geschützt. Die U-förmige Biegung des oberen Verbindungsrohres zwischen R I und R II diente als Federung.

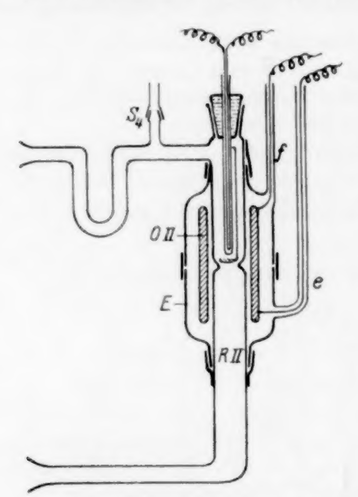


Fig. 2. Hilfsofen für niedrige Temperaturen.

Vom Bügel B bzw. vom Heizrohr R II leitete ein Schliff S_4 einerseits durch ein enges Rohr zum Manometer M I, andererseits über den Hahn H_1 zum Dreiweghahn H_2. Von dort führte ein Rohr über den Hahn H_3 zur Diffusionspumpe, ein anderes zum Äthylen- und zum Wasserstoff-Vorratskolben. Die Fülleitung dieser Kolben kam durch ein Phosphorpentoxydrohr oder über ein Umgehungsstück mit dem Hahn H_4 vom Fraktioniergefäss F und vom Manometer M II, das als Sicherheitsventil ausgebildet war. Der geschlossene Schenkel von M I konnte von Zeit zu Zeit evakuiert werden.

2. Arbeitsweise.

Die Apparatur wurde auf Hochvakuumdichtigkeit geprüft, mit gereinigtem Kohlendioxyd gefüllt und dann bei S_1 geöffnet. Inzwischen wurden die luftempfindlichen Kontakte, unter Wasser auf dem Platinnetz P liegend, an der Torsionswaage abgewogen (das Gewicht wurde mit Hilfe der gemessenen Dichten um den Auftrieb korrigiert). Darauf ergriff man das den feuchten Katalysator tragenden Netz am Stäbchen G mit einem Drahthaken und senkte es im Kohlendioxydgegenstrom in die Apparatur. Schliff S_1 wurde jetzt geschlossen und die Apparatur ausgepumpt. Nunmehr wurde der Katalysator (für den Fall, dass er bei der vorhergegangenen Prozedur doch etwas oxydiert worden war) durch mehrstündiges Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre auf 300° reduziert bzw. reaktiviert. Nach neuerlichem Auspumpen wurde noch gewartet, bis sich die für den Versuch gewünschten Temperaturen im Heizrohr und im Thermostaten eingestellt hatten. Dann liess man Wasserstoff und Äthylen in beabsichtigtem Verhältnis nacheinander aus den Vorratskolben in die Umlaufapparatur eintreten und verfolgte nach Schliessen des Hahns H_1 Druckabnahme und Temperaturverlauf durch Messungen an M I in Abständen von 1 oder $^1/_2$ Minute.

Für Messungen bei tieferen Temperaturen (0° bis 90°) wurde, um die für eine genügend schnelle Zirkulation der Gase nötige Temperaturdifferenz innerhalb der Umlaufapparatur zu erhalten, der Ofen O I auf etwa 180° geheizt, während sich der Katalysator im Supremaxrohr R II befand. R I diente somit nur als Zirkulationspumpe. Um bei Temperaturen zu messen, die durch Heizen oder Kühlen des Thermostatenwassers erreichbar waren, wurde das Rohr R II mit dem Wasser durch eine Wasserstoffüllung des Schutzmantels E in Wärmekontakt gebracht. Für höhere Temperaturen wurde O II elektrisch geheizt.

Von der bisher in der Thermosyphonapparatur untersuchten Stickoxydulspaltung unterscheidet sich die Äthylenhydrierung in zwei Punkten, die bestimmte experimentelle Massnahmen bedingen. Erstens verläuft die Reaktion unter Volumverminderung. Das den Katalysator verlassende Gas ist daher spezifisch schwerer als das in ihn eintretende. Bei hoher Reaktionsgeschwindigkeit kann dieser Dichteunterschied soweit gehen, dass er die Zirkulation völlig zum Erliegen bringt. Lange, über den grösseren Teil des Umsatzes reichende Induktionsperioden konnten eindeutig auf diesen Effekt zurückgeführt werden. Man vermeidet ihn durch Verwendung so kleiner Katalysatormengen, dass von Anfang an der chemische Dichteunterschied geringer bleibt als der thermische. Zweitens handelt es sich um eine Reaktion zweier Gase miteinander. Das hat zur Folge, dass das zuerst eingeführte Gas die toten Räume erfüllt und durch das zu zweit eingeführte Gas daraus nicht mehr verdrängt wird. Wenn das zweite Gas im Überschuss ist, entsteht so der Eindruck, als ob die Reaktion nicht zu Ende geht, da die Druckabnahme dem „Unterschussgas" gleich sein muss, dieses aber teilweise der Reaktion entzogen bleibt. Um das zu vermeiden, muss das „Unterschussgas" stets zuletzt eingefüllt werden.

Der zeitliche Verlauf der eigentlichen Reaktion nach Ende der Induktionsperiode entsprach bei den Vorversuchen der ersten Ordnung bezüglich des Abstandes vom Enddruck, und zwar bei allen Mischungsverhältnissen der Gase. Ebenso wurde bereits an dem Kontakt *NiSi* II gefunden, dass zugesetztes Äthan, wenn überhaupt, dann nur sehr schwach hemmend wirkt (siehe auch S. 197).

Messergebnisse.

Vorbemerkungen: Um die in den Vorversuchen gefundene merkwürdige Tatsache zu verfolgen, dass die Reaktion stets nach erster Ordnung verlief, sowohl bei Wasserstoff- wie bei Äthylen-Überschuss, wurde die Gaszusammensetzung in weiten Grenzen variiert, wobei einfache Zahlenverhältnisse angestrebt wurden.

In der Tabelle 3 sind alle für die Kinetik wichtigen Versuche angeführt. Die Bezeichnungsweise der untersuchten Katalysatoren ist folgende: Das chemische Symbol (z. B. *NiSi*) zeigt an, aus welcher Legierung der betreffende Kontakt gewonnen wurde. Die römische Ziffer gibt die Katalysatorfüllung und die arabische Zahl die Versuchsnummer bei dieser Füllung an. Als Einheit des Druckes ist in der

Tabelle stets die Verschiebung des einen Quecksilbermeniskus in Zentimetern gewählt, weil bei allen Druckmessungen nur der gefässeitige Schenkel des Manometers *M* I abgelesen wurde. Die wahren Drucke sind daher doppelt so gross wie die hier angegebenen.

Tabelle 3.

Vers. Nr.	Temp. °C	Einfülldrucke (in 2 cm) H_2	Einfülldrucke (in 2 cm) C_2H_4	Korr. Drucke (2 cm) p_{H_2}	Korr. Drucke (2 cm) $p_Ä$	k' unkorr.	k'
			NiSi IV. Einwaage 4·8 mg.				
1	152	6·05	6·24	5·45	6·84	0·130	0·130
2	150	3·04	6·27	2·84	6·47	0·140	0·149
3	154	2·91	3·08	2·38	3·61	0·095	0·107
4	148	5·93	3·26	6·04	3·15	0·113	0·134
5	151	9·09	3·11	9·05	3·15	0·135	0·169
6	150	12·08	3·02	12·11	2·99	0·156	0·205
7	153	3·00	9·12	2·83	9·29	0·127	0·175
8	152	9·05	5·99	9·35	5·69	0·096	0·138
9	150	12·08	5·37	12·20	5·25	0·113	0·170
10	150	6·12	9·03	5·75	9·40	0·095	0·148
11	150	5·86	6·29	4·93	7·22	0·080	0·130[1]
14	150	6·21	6·00	7·30	4·91	—	0·061
15	184	5·89	5·97	4·60	7·26	—	0·085
16	151	5·91	5·99	4·86	7·04	—	0·065
17	129	5·95	6·02	4·70	7·21	—	0·051
18	101	5·89	5·96	5·33	6·52	—	0·024
19	128	6·18	6·05	7·60	4·63	—	0·054
20	127	2·96	6·00	2·88	6·08	—	0·055
21	128	9·01	5·79	9·34	5·46	—	0·049
22	128	6·36	9·02	6·12	9·26	—	0·051
23	129	6·00	3·04	6·17	2·87	—	0·055
24	128	5·40	11·88	5·15	12·13	—	0·066
25	128	5·98	6·59	5·30	7·27	—	0·049[2]
26	127	2·96	3·09	2·60	3·45	—	0·039
29	128	3·11	3·41	3·03	3·49	—	0·030
30	125	12·01	5·88	12·07	5·82	0·034	0·049[3]
31	125	6·01	6·05	5·33	7·03	0·034	0·049[4]
			NiSi V. Einwaage 8·7 mg.				
2	112	6·00	3·32	6·13	3·19	—	0·499
3	146	6·19	3·09	6·30	2·98	—	0·464
4	178	6·09	3·18	6·20	3·07	—	0·450
5	146	6·10	3·19	6·19	3·10	—	0·441
7	188	6·05	3·14	6·15	3·04	—	0·399[5]

[1]) Dient zur Umrechnung der Versuche 1 bis 11 auf die Aktivität bei 1. [2]) Vgl. Versuch 19: Nur geringe Aktivitätsabnahme! [3]) Umgerechnet auf die Aktivität bei Versuch 25. [4]) Dient zur Umrechnung von Versuch 30. [5]) Vor Versuch 7 wurde in H_2 auf 550° erhitzt.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Vers. Nr.	Temp. °C	Einfülldrucke (in 2 cm) H_2	Einfülldrucke (in 2 cm) C_2H_4	Korr. Drucke (2 cm) p_{H_2}	Korr. Drucke (2 cm) $p_{\ddot{A}}$	k' unkorr.	k'
			NiSi V. (Fortsetzung.)				
8	190	6·28	3·01	6·42	2·87	0·074	0·062 [1]
9	126	6·39	3·11	6·47	3·03	0·027	0·027
10	186	6·11	3·10	6·30	2·91	0·054	0·063
11	156	6·21	3·00	6·26	2·95	0·041	0·054 [2]
12	122	6·10	3·23	6·25	3·05	0·017	0·025
			$NiSi_2$ II. Einwaage 1·2 mg.				
4	120	6·08	3·14	6·21	3·01	—	0·252
5	177	6·09	3·22	6·26	3·05	—	0·258
6	150	5·99	3·40	6·13	3·26	—	0·226
7	119	6·10	3·20	6·29	3·01	—	0·211
8	124	6·08	3·10	6·25	2·93	—	0·221
9	120	3·14	9·01	2·78	9·37	—	0·233
10	123	9·06	3·11	9·16	3·01	—	0·228
11	122	3·14	6·03	2·73	6·44	—	0·228
12	122	6·07	3·12	6·30	2·89	—	0·210
13	120	3·26	12·31	2·91	12·66	—	0·211
14	122	12·04	3·04	12·17	2·91	—	0·222
15	122	5·82	12·17	5·17	12·82	0·192	0·227 [3]
16	122	6·04	3·10	6·32	2·82	0·178	0·210 [4]
20	166	6·08	3·19	6·23	3·04	0·292	0·292
21	166	3·05	9·16	2·87	9·34	0·205	0·239
22	168	9·07	3·07	9·10	3·04	0·250	0·315
23	167	3·05	6·04	2·81	6·28	0·183	0·243
24	167	6·07	3·11	6·15	3·03	0·204	0·292 [5]
26	168	12·09	3·16	12·12	3·13	0·245	0·348
27	168	2·95	12·05	2·82	12·18	0·167	0·244
29	168	6·07	2·95	6·18	2·84	0·192	0·292 [6]
			$NiSi_2$ III. Einwaage 10 mg. (Tieftemperaturversuche.)				
2	43	6·17	2·98	6·27	2·88	—	0·674
3	23	6·25	2·92	6·37	2·80	—	0·650
4	39	6·11	2·98	6·25	2·84	—	0·670
7	2	6·08	2·99	6·10	2·97	—	0·193
8	17	6·17	2·97	6·19	2·95	—	0·510
9	0	6·02	3·02	6·10	2·94	—	0·130
10	1	6·45	3·69	6·53	3·27	—	0·129 [7]

[1]) Vor Versuch 8 wurde in $C_2H_4+H_2$ auf 260°, dann in H_2 auf 300° erhitzt. [2]) Alle Versuche 8 bis 12 sind bezogen auf die Aktivität bei Versuch 9. [3]) Umgerechnet mit dem Faktor: 210/178. [4]) Dient zur Umrechnung von Versuch 15 auf die Aktivität bei 12. [5]) Zur Umrechnung der Versuche 21 bis 29 auf die Aktivität bei 20. [6]) Zur Umrechnung von 21 bis 29 auf 20. [7]) Äthan-Hemmungsversuch: 2·94 (2 cm) C_2H_6 aus Versuch 9 zugesetzt.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Vers. Nr.	Temp. °C	Einfülldrucke (in 2 cm) H_2	Einfülldrucke (in 2 cm) C_2H_4	Korr. Drucke (2 cm) p_{H_2}	Korr. Drucke (2 cm) $p_Ä$	k' unkorr.	k'
			$NiSi_2$ III. (Fortsetzung.)				
11	42	6·00	3·01	6·11	2·90	—	0·500
12	42	6·28	3·19	6·19	2·94	—	0·400[1]
13	44	6·12	3·02	6·21	2·93	—	0·435[2]
14	46	6·08	3·08	6·18	2·98	—	0·504[3]
			$NiAl_2$ III. Einwaage 0·6 mg.				
16	123	6·12	3·09	6·32	2·89	0·106	0·106
17	123	8·81	12·09	8·05	12·85	0·062	0·080
18	123	15·02	3·12	15·05	3·09	0·109	0·161
19	122	6·09	12·33	5·47	12·95	0·071	0·114
20	122	12·10	3·10	12·10	3·10	0·085	0·144
21	122	3·08	15·10	2·65	15·53	0·072	0·129
22	121	9·09	3·14	9·15	3·08	0·067	0·125
23	122	3·09	12·04	2·48	12·65	0·071	0·136
24	120	6·23	3·07	6·51	2·79	0·054	0·106[4]
25	120	6·08	12·11	5·28	12·91	0·060	0·121
26	122	6·08	3·06	6·43	2·71	—	0·073
27	149	6·11	3·18	6·31	2·98	—	0·075
28	179	6·11	3·11	6·06	3·16	—	0·061
29	150	6·10	3·12	6·30	2·92	—	0·076
30	123	6·02	3·15	6·45	2·72	—	0·061
31	119	6·10	3·13	6·53	2·70	—	0·074
32	178	6·17	3·10	6·30	2·97	—	0·075
33	150	6·16	3·09	6·32	2·93	—	0·073
34	120	6·19	3·11	6·47	2·83	—	0·063
35	98	6·21	3·12	6·52	2·81	—	0·041
36	120	6·16	3·16	6·47	2·85	—	0·063
37	179	6·11	3·08	6·28	2·91	0·074	0·074
38	179	3·14	6·07	2·75	6·46	0·063	0·067
39	179	9·10	3·18	9·20	3·08	0·092	0·105
40	179	3·14	9·14	2·73	9·55	0·060	0·073
41	179	6·09	3·10	6·21	2·98	0·057	0·074[5]
45	98	6·05	3·01	6·27	2·79	0·032	0·032
46	97	3·25	6·02	2·59	6·68	0·048	0·049
48	97	3·08	9·10	2·23	9·95	0·061	0·067
49	98	9·16	3·02	9·33	2·85	0·031	0·036
50	97	3·24	11·98	2·11	13·11	0·045	0·053
51	98	6·06	3·22	6·26	3·02	0·026	0·032[6]

Auswertungsbeispiel.

An einem Beispiel (*NiSi* IV 22) sei nun gezeigt, wie aus den Messdaten die korrigierten Anfangspartialdrucke des Wasserstoffs p_{H2} und

[1]) 2·90 (2 cm) Äthan aus Versuch 11 zugesetzt. [2]) 2·40 (2 cm) reines Äthan zugesetzt. [3]) Vgl. Versuch 11. [4]) Zur Umrechnung der Versuche 17 bis 25 auf 16. [5]) Zur Umrechnung der Versuche 38 bis 41 auf 37. [6]) Zur Umrechnung der Versuche 46 bis 51 auf 45.

des Äthylens $p_{\ddot{A}}$ sowie die vorläufige, hauptsächlich zur kurzen Angabe der Messzahlen dienende Geschwindigkeitskonstante k' gewonnen wurden.

In Tabelle 4 ist das Versuchsprotokoll für *NiSi* IV 22 wiedergegeben. Darin bedeutet Δ die Verschiebung des Meniscus am Manometer *M* I innerhalb 2 Minuten. Die Temperatur ist in Skalenteilen Thermospannung angegeben. (Wegen Tabelle 4a vgl. S. 188). In Fig. 3 sind die in der dritten Spalte von Tabelle 4 stehenden Werte Δ als Ordinate und die zugehörigen mittleren Meniscusstellungen als Abszisse aufgetragen. Man erkennt, dass, abgesehen von einer noch vorhandenen kurzen Induktionsperiode (siehe S. 177) alle Punkte annähernd auf einer Geraden liegen. Die für eine differentielle Auftragung bemerkenswert geringen Abweichungen der einzelnen Punkte zeigen den Fortschritt in der Genauigkeit gegenüber der bisherigen Ausführungsform der Umlaufapparatur.

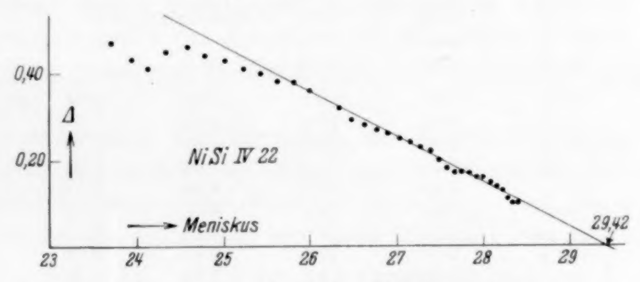


Fig. 3. Auswertung des Einzelversuches.

Der negative Neigungstangens der wahrscheinlichsten Geraden gegen die Abszisse sei, da Δ die Meniscusänderung für 2 Minuten angibt, mit 2 k' bezeichnet. k' ist demnach definiert durch die Gleichung:

$$\Delta/2 = -dp/dt = dP/dt = k' \cdot (P_\infty - P),$$

wobei p den Gesamtdruck in Doppelzentimetern, P den Meniscusstand in Zentimetern und P_∞ die extrapolierte Endstellung des Meniscus bedeutet. Weil nämlich das Ende der Reaktion erst nach unendlich langen Zeiträumen erreicht werden kann, wurde, wie üblich, der Endmeniscus P_∞ durch lineare Extrapolation der Geraden in Fig. 3 auf die Geschwindigkeit $\Delta = 0$ bestimmt. In unserem Beispiel ist $P_\infty = 29{\cdot}42$. Bei allen Versuchen war infolge der schädlichen Räume der Wert von P_∞ kleiner, als man nach den Fülldrucken erwarten sollte. Die tatsächlich eingetretene Druckverminderung $P_\infty - P_0$ (P_0 = Meniscusstellung zu Beginn der Reaktion) wurde als korrigierter Anfangsdruck des Unterschussgases bezeichnet, während $P_{\text{Vakuum}} - P_\infty$ den korrigierten Anfangsdruck des Überschussgases angibt. In unserem Beispiel ist

$$p_{H_2} = P_\infty - P_0 = 29{\cdot}42 - 23{\cdot}30 = 6{\cdot}12 \text{ (2 cm) und}$$

$$p_{\ddot{A}} = P_{\text{Vakuum}} - P_\infty = 38{\cdot}68 - 29{\cdot}42 = 9{\cdot}26 \text{ (2 cm).}$$

Da alle Versuche an den Schmelzkontakten nach erster Ordnung verliefen, wurden sie sämtlich analog dem eben angeführten Beispiel

Tabelle 4.
NiSi IV, 22. 24. Jan. 35.
Heizvolt 24·5.
Mittl. Temp. = 19·1 Skt. = 128° C.
H_2 = 6·36, C_2H_4 = 9·02.

Tabelle 4a.
NiSi IV, 22.
Korr. Anfangsdrucke:
p_{H_2} = 6·12,
p_A = 9·26.

Zeit in Minuten	Meniscus	Δ	Temp. in Skalenteilen	p_{H_2}	p_A	$\frac{p_{H_2} \cdot p_A}{v}$
Evakuiert	38·68					
+ C_2H_4	29·66					
+ H_2	23·30					
0	23·30			6·12	9·26	
1	23·45	0·40	19·0			
2	23·70	0·47	19·0			
3	23·92	0·43	19·0	Induktionsperiode		
4	24·13	0·41	19·0			
5	24·33	0·45	19·0			
6	24·58	0·46	19·1	4·84	7·98	168
7	24·79	0·44	19·1	4·63	7·77	163
8	25·02	0·43	19·2	4·40	7·54	155
9	25·22	0·41	19·2	4·20	7·34	150
10	25·43	0·40	19·2	3·99	7·13	142
11	25·62	0·38	19·2	3·80	6·94	139
12	25·81	0·38	19·2	3·61	6·75	128
13	26·00	0·36	19·2	3·42	6·56	125
14	26·17	0·34	19·1	3·25	6·39	122
15	26·34	0·32	19·1	3·08	6·22	120
16	26·49	0·29	19·1	2·93	6·07	123
17	26·63	0·28	19·1	2·79	5·93	118
18	26·77	0·27	19·1	2·65	5·79	114
19	26·90	0·26	19·1	2·52	5·66	110
20	27·03	0·25	19·1	2·39	5·53	106
21	27·15	0·24	19·1	2·27	5·41	103
22	27·27	0·23	19·1	2·15	5·29	99
23	27·38	0·22	19·1	2·04	5·18	96
24	27·49	0·20	19·1	1·93	5·07	98
25	27·58	0·18	19·1	1·84	4·98	102
26	27·67	0·17	19·1	1·75	4·89	101
27	27·75	0·17	19·1	1·67	4·81	95
28	27·84	0·17	19·1	1·58	4·72	88
29	27·92	0·16	19·1	1·50	4·64	87
30	28·00	0·16	19·1	1·42	4·56	81
31	28·08	0·15	19·1	1·34	4·48	80
32	28·15	0·14	19·1	1·27	4·41	80
33	28·22	0·13	19·1	1·20	4·34	80
34	28·28	0·11	19·1	1·14	4·28	88
35	28·33	0·10	19·1	1·09	4·23	92
36	28·38	0·10	19·1	1·04	4·18	87
37	28·43	0·10	19·1	0·99	4·13	82
38	28·52	0·09	19·1	0·94	4·04	85
39	28·57					

ausgewertet. Die so berechneten Werte für k', p_{H_2} und $p_{\bar{A}}$ sind in Tabelle 3 angegeben. Wenn die Temperatur während des Versuches kleine Schwankungen aufwies, so bezieht sich k' auf die mittlere Temperatur des geradlinigen Teiles der Fig. 3 entsprechenden Kurve.

Alterungs- und Vergiftungserscheinungen.

Bei der Messung und Auswertung von Versuchsreihen machten sich mitunter Alterungs- und Vergiftungserscheinungen der Katalysatoren störend bemerkbar. Z. B. setzte 5tägiges Verweilen bei Zimmertemperatur im „Hochvakuum" die Aktivität von *NiSi* IV stark herab. Ebenso verminderte sich die Wirksamkeit von $NiSi_2$ III bei 2tägigem Stehen in einer Wasserstoffatmosphäre. Diese Art von Vergiftung, die vielleicht durch Fettdämpfe hervorgebracht wird, war durch 1stündiges Behandeln der Kontakte mit Wasserstoff bei 300° wieder zu beseitigen, wobei sich die frühere Aktivität quantitativ wiederherstellen liess.

Eine irreversible Desaktivierung der Kontakte dagegen wurde durch den Reaktionsablauf selbst hervorgebracht, wie die aus Tabelle 3 zu ersehenden Geschwindigkeitskonstanten $k'_{\text{unkorr.}}$ von Vergleichsversuchen zeigen, die am Anfang und Ende folgender Messreihen liegen:

NiSi IV, 1 bis 10 (vgl. Versuch 1 und 11)
NiSi V, 8 bis 12 (vgl. Versuch 9 und 11)
$NiSi_2$ II, 20 bis 29 (vgl. Versuch 20, 24 und 29)
$NiAl_2$ III, 16 bis 25 (vgl. Versuch 16 und 24)
$NiAl_2$ III, 37 bis 41 (vgl. Versuch 37 und 41)
$NiAl_2$ III, 45 bis 51 (vgl. Versuch 45 und 51).

Durch Behandeln der Kontakte mit Wasserstoff bei 300° nach Beendigung der Messreihe konnte die ursprüngliche Aktivität nicht wieder erhalten werden. Die demnach eingetretene Verminderung der Zahl der aktiven Stellen am Kontakt scheint hauptsächlich durch Abnutzung bei der Reaktion und erst in zweiter Linie durch thermische Sinterung bewirkt zu sein, wie folgende an *NiSi* V angestellten Versuche zeigen:

Vor Versuch *NiSi* V 7 wurde der Katalysator 1 Stunde lang in Wasserstoff auf 550° erhitzt. Es trat nur eine geringe Aktivitätsabnahme ein (vgl. k' von Versuch 7 und 4). Nach der Behandlung desselben Kontakts mit einem Gemisch von Wasserstoff und Äthylen bei 260° sank jedoch, trotz angeschlossener Reaktivierung mit Wasser-

stoff bei 300°, die katalytische Wirksamkeit auf den 6·5. Teil derjenigen des Vergleichsversuches (vgl. k' der Versuche *NiSi* V 7 und 8). Ob auch Äthylen allein die Kontakte bei höheren Temperaturen schädigt, wurde leider nicht untersucht.

Um nun die Messreihen, bei denen sich die Aktivität des Kontaktes während der Versuche verringert hatte, dennoch für die Kinetik auswerten zu können, wurden jeweils die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten $k'_{\text{unkorr.}}$ durch Multiplikation mit einem Faktor F_n auf die Aktivität des Kontaktes beim Anfangsversuch bezogen. Die Faktoren F_n wurden im allgemeinen unter der Voraussetzung berechnet, dass sich die Aktivität von Versuch zu Versuch um den gleichen Betrag verringert habe. Dann gilt die Formel:

$$F_n = 1 + \frac{k'_a / k'_e - 1}{N - 1}(n-1). \tag{I}$$

Hierbei bedeutet k'_a die gemessene Geschwindigkeitskonstante des Bezugsversuches, k'_e die des Vergleichsversuches. N ist die Nummer des Vergleichsversuches innerhalb der Versuchsfolge, n die des umzurechnenden Versuches.

Bei den Folgen *NiSi* II 20 bis 29 und $NiAl_2$ III 16 bis 25 wurde jedoch eine andere Formel bevorzugt:

$$F_n = 1 + \frac{k'_a / k'_e - 1}{\log N} \log n. \tag{II}$$

Ihr liegt die Voraussetzung zugrunde, dass die Aktivität sich linear mit dem Logarithmus der Versuchsnummer ändert. Dies soll nur zum Ausdruck bringen, dass die Änderung im Anfang stärker, später schwächer ist (siehe z. B. $NiSi_2$ II 20, 24 und 29).

In Tabelle 3 sind sowohl die direkt gemessenen Geschwindigkeitskonstanten in der Spalte $k'_{\text{unkorr.}}$ als auch die mit dem Faktor F_n korrigierten Werte unter k' angeführt. Wo nur k' angegeben ist, war eine Abnutzung des Katalysators nicht bemerkbar.

Katalysatormenge und Reaktionsgeschwindigkeit

Die Tatsache, dass es Alterungserscheinungen an Schmelzkontakten gibt, muss berücksichtigt werden, wenn man die Beziehungen zwischen Katalysatormenge und Reaktionsgeschwindigkeit untersuchen will. Dafür kommen dann nämlich nur die ersten, an den frisch eingefüllten, noch nicht abgenutzten Kontakten ausgeführten Messungen in Frage. Tabelle 5 gibt für eine Reihe von Katalysatorfüllungen in Spalte 2 die eingewogene Menge m in Milligramm, in Spalte 3 den Ausdruck $(m/d)^{2/3} = V^{2/3}$ an, wobei für d die in Tabelle 2 angeführten Dichten eingesetzt worden sind. V ist das Volumen der Füllung, daher $V^{2/3}$ ihre Oberfläche unter der Annahme gleicher Korngestalt. In der Tabelle folgen weiterhin Nummer, Geschwindigkeitskonstante k', benutztes Gasgemisch und Temperatur von Versuchen, die kurz nach Einfüllung des betreffenden Kontaktes ausgeführt worden sind.

Tabelle 5.

Kontakt-füllung	Menge m in mg	$(m/d)^{2/3}$	Vers.-Nr.	k'	$H_2:C_2H_4$	Temp. °C
$NiSi$ II . . .	84	5·21	3	0·942	6 : 6	150
$NiSi$ III . .	9·0	1·18	1	0·247	7 : 6	153
$NiSi$ IV . .	4·8	0·77	1	0·130	6 : 6	152
$NiSi$ V . . .	8·7	1·15	3	0·464	6 : 3	146
$NiSi_2$ I . . .	7·4	1·06	1	0·510	6 : 3	120
$NiSi_2$ II . .	1·2	0·32	1	0·298	6 : 3	120
$NiSi_2$ III . .	10·0	1·29	2	0·674	6 : 3	43
$NiAl_2$ I . . .	9·5	1·44	1	1·440	6 : 3	128
$NiAl_2$ II . .	3·1	0·68	1	1·000	6 : 3	126
$NiAl_2$ III . .	0·6	0·23	1	0·134	6 : 3	127

Man sieht aus Tabelle 5, dass die verschiedenen Füllungen des gleichen Kontaktes unter sich bezüglich ihrer Aktivität verglichen werden dürfen, da die Messungen beinahe bei derselben Temperatur und mit dem gleichen Gasgemisch ausgeführt wurden. Allerdings bezieht sich bei $NiSi_2$ III das k' auf 43°; doch ist es ohne Fehler mit den anderen bei 120° durchgeführten Messungen an $NiSi_2$ I und $NiSi_2$ II zu vergleichen, da gerade für diese drei Kontakte die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist, wie später gezeigt wird.

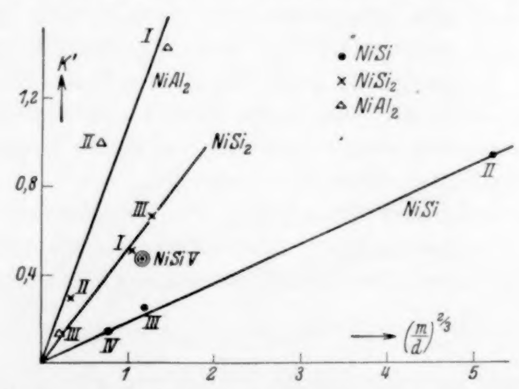


Fig. 4. Aktivität und Oberfläche bei verschiedenem Ausgangsmaterial.

In Fig. 4 sind nun für die verschiedenen Katalysatorfüllungen die Werte $(m/d)^{2/3}$ als Abszisse und die zugehörigen k' als Ordinate aufgetragen. Die Punkte liegen für alle Füllungen des gleichen Kontakt-

materials ungefähr auf einer Geraden, die durch den Nullpunkt des Achsenkreuzes geht. Das bedeutet, dass die katalytische Wirksamkeit etwa linear mit der Kornoberfläche oder dem oberflächennahen Volumenanteil anwächst. Man sieht weiterhin, dass sich bei demselben $(m/d)^{2/3}$, d. h. bei gleicher Oberfläche, die zugehörigen Ordinaten und damit die Aktivitäten von $NiSi$, $NiSi_2$ und $NiAl_2$ etwa wie 1 : 3 : 6 verhalten. Dieses Verhältnis ist natürlich temperaturabhängig.

Nur der Kontakt $NiSi$ V fällt weit aus der Geraden heraus, die für die übrigen $NiSi$-Füllungen gilt. Er besitzt eine zu grosse Aktivität. Dies hängt mit der Tatsache zusammen, dass $NiSi$ V im Unterschied zu den übrigen $NiSi$-Kontakten vor der Messung frisch aus der Legierung hergestellt und nicht lange unter Wasser gelagert wurde. Er zeigt auch, wie wir später sehen werden, eine andere Kinetik als die gealterten $NiSi$-Katalysatoren.

Adsorptionskinetik.

Es soll zunächst die Kinetik an dem Kontakt $NiSi$ IV besprochen werden, weil diese für die „Adsorptionskinetik" typisch ist. Die Deutung der Kinetik bereitete zunächst Schwierigkeiten, da, wie schon gesagt, die merkwürdige Tatsache besteht, dass die Reaktion bei allen Mischungsverhältnissen nach erster Ordnung verläuft. Betrachtet man nun die Fig. 5 und 6, in denen für die Versuche $NiSi$ IV 20 bis 30 die Geschwindigkeiten Δ gegen die zugehörigen Wasserstoff- bzw. Äthylen-Partialdrucke aufgetragen sind, so sieht man an den eingezeichneten Linien gleichen Äthylen- bzw. Wasserstoffdruckes, dass in bezug auf die Partialdrucke jedes einzelnen Gases die Reaktionsordnung gebrochen ist. Aus diesem Befund wurde geschlossen, dass die erste Ordnung nur vorgetäuscht sei und durch Zusammenwirken zweier gebrochener Ordnungen entstehe.

Eine Gleichung, mit der es gelang, die Verhältnisse im gesamten Messbereich ohne systematische Abweichung wiederzugeben, und die zugleich mit der LANGMUIR-HINSHELWOODschen Theorie vereinbar ist, ist folgende:

$$-\frac{dp}{dt} = v = k \frac{p_{H_2} \cdot p_{\ddot{A}}}{1 + b\,p_{H_2} + c\,p_{\ddot{A}}} = \frac{k_w \cdot b\,p_{H_2} \cdot c\,p_{\ddot{A}}}{1 + b\,p_{H_2} + c\,p_{\ddot{A}}}. \tag{III}$$

b ist darin der Adsorptionskoeffizient von Wasserstoff, c der von Äthylen. Die scheinbare Geschwindigkeitskonstante k ist gleich dem Produkt $k_w \cdot b \cdot c$, wobei k_w die wahre Geschwindigkeitskonstante im Adsorbat darstellt.

Diese Geschwindigkeitsgleichung bedeutet:

1. Adsorption von Wasserstoff proportional seinem Partialdruck im Gasraum an Zentren (im Inneren des Nickels), die für Äthylen nicht zugänglich sind;

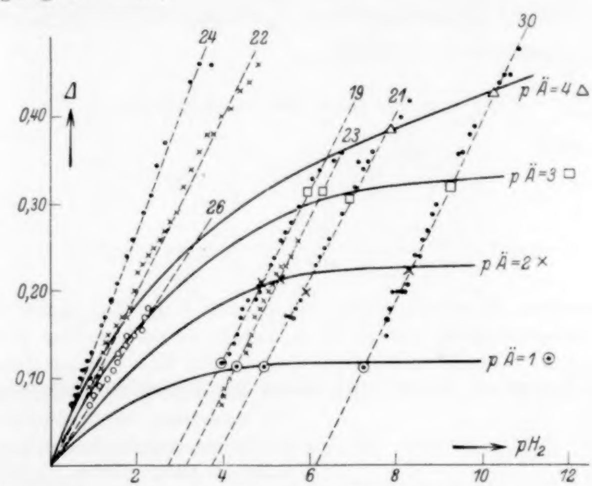


Fig. 5. Ordnung nach Wasserstoff bei festgehaltenem Äthylen.

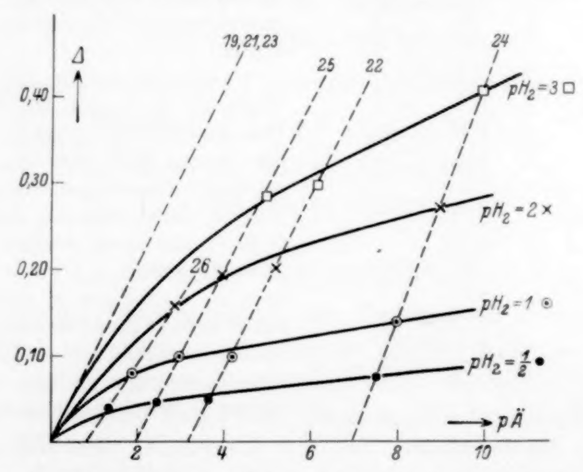


Fig. 6. Ordnung nach Äthylen bei festgehaltenem Wasserstoff.

2. Gültigkeit einer Adsorptionsisotherme für Äthylen an anderen aktiven Stellen, an denen es von Wasserstoff verdrängt werden kann.

Es soll jetzt an den Versuchen *NiSi* IV 20 bis 30 gezeigt werden, wie die Auswertung einer isothermen Versuchsfolge auf Grund der

aufgestellten Gleichung erfolgt. Die gewöhnliche Methode, die Gleichung zu integrieren und in dieser Form auf die Versuchspunkte anzuwenden, stösst hier auf die praktische Schwierigkeit, dass drei Variable im Raume gegeneinander aufgetragen werden müssten. Daher wurde folgendermassen verfahren:

Setzt man $p_{H_2} = p_{\ddot{A}} - \ddot{U}$ ($\ddot{U}$ = Äthylenüberschuss),

so bekommt man:

$$\frac{p_{H_2} \cdot p_{\ddot{A}}}{v} = \frac{1 + c\ddot{U}}{k} + \frac{b+c}{k} \cdot p_{H_2}; \qquad \text{(IIIa)}$$

$$\frac{p_{H_2} \cdot p_{\ddot{A}}}{v} = \frac{1 - b\ddot{U}}{k} + \frac{b+c}{k} \cdot p_{\ddot{A}}. \qquad \text{(IIIb)}$$

Für jeden einzelnen Messpunkt wurde der Ausdruck $p_{H_2} \cdot p_{\ddot{A}}/v$ gebildet. Dies ist für unseren Beispielversuch *NiSi* IV 22 in Tabelle 4a (siehe weiter oben bei Tabelle 4) geschehen. v wurde dabei gleich dem halben Wert des aus Tabelle 4 entnommenen Δ gesetzt, da dieses ja die Meniscusänderung in 2 Minuten darstellt. Bei Messreihen, bei denen sich die Katalysatoraktivität während der Versuche geändert hatte, wurde zur Berechnung von v jeder Wert $\Delta/2$ mit dem für den betreffenden Versuch massgebenden Umrechnungsfaktor F_n multipliziert (vgl. S. 184).

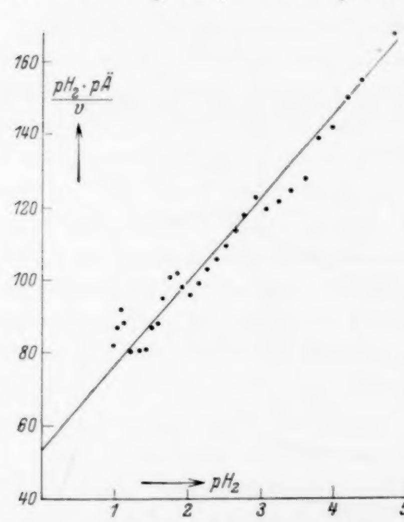


Fig. 7. Ermittelung der Konstanten des Einzelversuches.

In Fig. 7 sind für *NiSi* IV 22 die Werte $p_{H_2} \cdot p_{\ddot{A}}/v$ gegen die zugehörigen Wasserstoffdrucke aufgetragen. Durch die Punkte lässt sich eine (nunmehr rationelle) Gerade legen, deren Neigungstangens nach Gleichung (IIIa) gleich $(b+c)/k$ sein muss, während ihr Ordinatenabschnitt $(1+c\ddot{U})/k$ ist. Man kann auch $p_{H_2} \cdot p_{\ddot{A}}/v$ gegen $p_{\ddot{A}}$ auftragen und erhält dann gemäss Gleichung (IIIb) als Ordinatenabschnitt $1 - b\ddot{U}/k$ und als Neigungstangens wiederum $(b+c)/k$. Für unser Beispiel ergibt sich aus Fig. 7:

$$(b+c)/k = 22{\cdot}8,$$
$$(1+c\ddot{U})/k = 54.$$

Diese Auswertungsmethode liess sich zwanglos für alle Messungen durchführen. Die für die ganze Messreihe erhaltenen Werte von $(1+c\ddot{U})/k$ [oder $(1-b\ddot{U})/k$] wurden schliesslich in Fig. 8 gegen die zugehörigen Überschüsse $\ddot{U}$ aufgetragen. Man kann durch die so erhaltenen Punkte wieder eine Gerade legen, deren Neigungstangens c/k (bzw. b/k) und deren Ordinatenabschnitt $1/k$ liefert. Mit Hilfe dieser Zahlen und des aus allen Einzelversuchen der Reihe berechneten Mittelwertes von $(b+c)/k$,

dessen einzelne Werte um durchschnittlich 5% vom Mittelwert abweichen, lassen sich die Werte von b, c und k gewinnen.

So liest man aus Fig. 8 für $1/k$ den Wert 20 und für c/k 10·7 ab. Für $(b+c)/k$ findet man aus den Versuchen *NiSi* IV 20 bis 30 den Mittelwert 22·8.

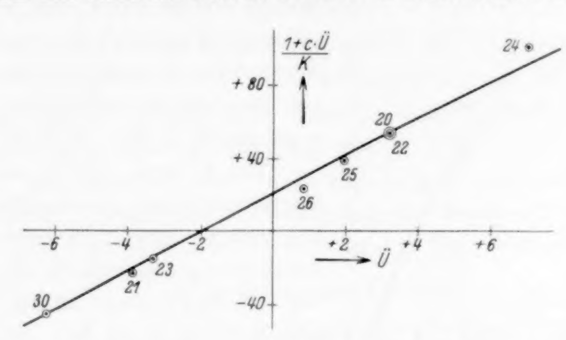


Fig. 8. Ermittelung der Konstanten einer isothermen Reihe.

Aus diesen Daten erhält man für den Kontakt *NiSi* IV bei 128° die Zahlen:

$$b = 0{\cdot}60 \pm 0{\cdot}05 \quad (1/2 \text{ cm } Hg)$$
$$c = 0{\cdot}54 \pm 0{\cdot}05 \quad (1/2 \text{ cm } Hg)$$
$$k = 0{\cdot}050 \pm 0{\cdot}005 \quad (1/2 \text{ cm}\cdot\text{min})$$

und entsprechend für *NiSi* IV bei 150° (Versuche 1 bis 11):

$$b = 0{\cdot}26 \pm 0{\cdot}05 \quad (1/2 \text{ cm } Hg)$$
$$c = 0{\cdot}22 \pm 0{\cdot}05 \quad (1/2 \text{ cm } Hg)$$
$$k = 0{\cdot}073 \pm 0{\cdot}03 \quad (1/2 \text{ cm}\cdot\text{min}).$$

Temperaturabhängigkeit.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion an *NiSi* IV fällt sofort deutlich ins Auge, wenn man in Tabelle 3 die verschiedenen k'-Werte und zugehörigen Temperaturen für die Messungen *NiSi* IV 14 bis 19 vergleicht. Trägt man für diese Versuche $\log k'$ gegen die reziproke absolute Temperatur $1/T$ auf, so erhält man die in Fig. 9 eingetragene, nach höheren Temperaturen zu flacher werdende gekrümmte Kurve. Legt man durch die Punkte 17, 19 und 18, zwischen denen die Temperaturabhängigkeit von k' am stärksten ist, eine — gestrichelt eingezeichnete — Gerade, so würde diese gemäss der Gleichung:

$$\frac{\log k'_1 - \log k'_2}{1/T_2 - 1/T_1} = \frac{q'}{4{\cdot}57} \qquad \text{(IV)}$$

einer maximalen scheinbaren Aktivierungswärme q' von 8·3 kcal entsprechen, während sich für den flacheren Teil der Kurve ein minimales q' von 3·1 kcal errechnen liesse. Diese Werte stellen etwa den oberen und unteren Grenzwert der auch von anderen Autoren an Hydrierungskontakten gemessenen scheinbaren Aktivierungswärmen dar (siehe Einleitung).

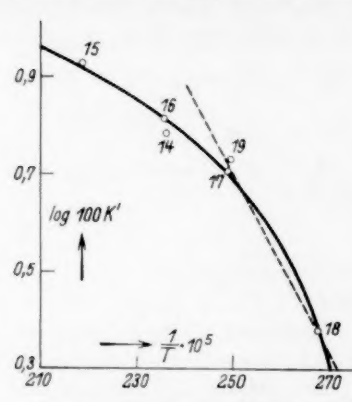


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit der Bruttokonstanten.

Wir können jedoch jetzt exakter vorgehen und für den Kontakt *NiSi* IV aus den bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessenen b- und c-Werten die Adsorptionswärme für Wasserstoff λ_{H_2} und für Äthylen $\lambda_{\ddot{A}}$ ungefähr berechnen. Dies geschieht nach den bekannten Gleichungen:

$$\frac{\log b_1 - \log b_2}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{\lambda_{H_2}}{4{\cdot}57}; \qquad \text{(V a)}$$

$$\frac{\log c_1 - \log c_2}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{\lambda_{\ddot{A}}}{4{\cdot}57}. \qquad \text{(V b)}$$

Durch Einsetzen der auf S. 189 angegebenen Werte erhält man so:

$$\lambda_{H_2} = \mathbf{12{\cdot}5\ kcal} \pm 3\ \text{kcal}$$

$$\lambda_{\ddot{A}} = \mathbf{13{\cdot}7\ kcal} \pm 3\ \text{kcal}.$$

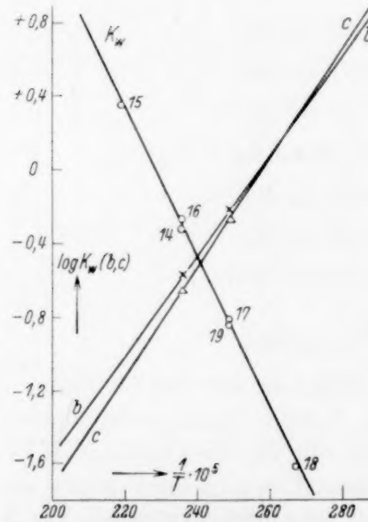


Fig. 10. Temperaturabhängigkeit der wahren Geschwindigkeitskonstanten (○) und der Adsorptionskoeffizienten (× und △).

Diese Kenntnis der Adsorptionswärmen setzt uns in den Stand, b und c für jede beliebige Temperatur zu berechnen, soweit man nicht zu stark extrapoliert. Werten wir nun die Messungen *NiSi* IV 14 bis 19, die uns soeben die Temperaturabhängigkeit von k' geliefert haben, in der auf S. 188 beschriebenen Weise aus, so erhalten wir für jeden Versuch einen experimentellen Wert $(b + c)/k$. Dieser ermöglicht es, wenn wir in ihn die für die betreffende Temperatur berechneten b und c einsetzen, aus einem einzigen Versuch, d. h. ohne

Variation des Überschusses U, den Wert für k zu gewinnen. Weiterhin lässt sich auch die wahre Geschwindigkeitskonstante im Adsorbat k_w berechnen, da nach Gleichung (III) gilt:

$$k_w = k/bc.$$

In Tabelle 6 ist diese Berechnung von k_w für die Versuche *NiSi* IV 14 bis 19 durchgeführt (für die Verlässlichkeit der so berechneten Zahlen sei darauf hingewiesen, dass in dieser Versuchsfolge keine Alterungserscheinungen aufgetreten sind). Trägt man jetzt $\log k_w$ gegen $1/T$ auf, so erhält man die in Fig. 10 gezeichnete Gerade. Ihre Geradlinigkeit beweist die Berechtigung des Rechenverfahrens, ihre Neigung liefert entsprechend Gleichung IV die wahre Aktivierungswärme zu

$$q_w = 18{\cdot}7 \text{ kcal} \pm 1 \text{ kcal}.$$

Tabelle 6.

Vers.-Nr.	Abs. Temp.	$1/T \cdot 10^5$	$\frac{b+c}{k}$	b (ber.)	c (ber.)	k	k_w (2 cm Hg/min.)	$\log k_w$
14	423	236	17·6	0·264	0·220	0·027$_5$	0·480	−0·320
15	457	218·5	11·4	0·091	0·068	0·014$_0$	2·260	−0·354
16	424	235·5	15·2	0·264	0·220	0·031$_8$	0·547	−0·262
17	402	248·5	22·8	0·600	0·540	0·050$_0$	0·154	−0·812
18	374	267·5	43·8	1·862	1·870	0·085$_0$	0·024	−1·620
19	401	249·5	24·6	0·600	0·540	0·046$_3$	0·143	−0·844

Bemerkungen zur Adsorptionskinetik.

Zunächst sei die neu gefundene Hydrierungskinetik mit den Ergebnissen anderer Forscher verglichen. Wie schon in der Einleitung bemerkt, findet ZUR STRASSEN[1]) an Nickelband bei Drucken von einigen $^1/_{100}$ mm erste Ordnung nach dem Wasserstoff, während SCHWAB und BRENNECKE[2]) an reduziertem Nickelpulver bei 200 bis 700 mm Druck nullte Ordnung messen. Die in der vorliegenden Arbeit gefundene gebrochene Ordnung im Druckbereich von 50 bis 250 mm fügt sich also sehr gut zwischen die beiden erwähnten Untersuchungen ein.

Für die Äthylenabhängigkeit der Hydrierung an Nickel findet ZUR STRASSEN loc. cit. gebrochene Ordnung; DOHSE, KÄLBERER und SCHUSTER[3]) messen nullte Ordnung, während in der vorliegenden Arbeit in einem Druckbereich, wo nach diesen Ergebnissen schon längst Unabhängigkeit vom Äthylen zu erwarten wäre, noch gebrochene Ordnung und Verdrängung des Äthylens durch Wasserstoff be-

[1]) ZUR STRASSEN, H., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 81. [2]) SCHWAB, G.-M. und BRENNECKE, W., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 393. [3]) DOHSE, H. und KÄLBERER, W., und SCHUSTER, C., Z. Elektrochem. **36** (1930) 677.

obachtet werden. Diese Tatsache berechtigt zu dem Schluss, dass die Adsorptionsfähigkeit der äthylenbindenden Zentren von Kontakt zu Kontakt verschieden sein kann (siehe hierüber auch S. 194).

Bekräftigt wird diese Annahme durch Äthylenhydrierungsversuche mit einem Nickelträgerkontakt, der durch Tränken von Tonscherben mit Nickelnitrat und Reduktion mit Wasserstoff erhalten wurde. Die Messungen erfolgten ebenfalls in der beschriebenen Weise. Hierbei wurde auch gebrochene Ordnung nach Wasserstoff, jedoch Unabhängigkeit vom Äthylen gefunden. Die Brutto-Aktivierungswärme betrug 3·8 kcal.

Um zu zeigen, dass das Abweichen von der PEASE-SCHUSTER-ZUR-STRASSENschen „Normalkinetik" nicht ganz allein steht, sei hier auf die von CONSTABLE[1]) für einen aus Kupferoxyd hergestellten Kupferkontakt angegebene Geschwindigkeitsgleichung hingewiesen, die in unserer Bezeichnungsweise lautet:

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{k \cdot p_{H_2} \cdot p_{\ddot{A}}}{b\,c\,p_{H_2} p_{\ddot{A}} + b\,p_{H_2} + c\,p_{\ddot{A}}}$$

oder näherungsweise:

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{k \cdot p_{H_2} \cdot p_{\ddot{A}}}{(1 + b\,p_{H_2})(1 + c\,p_{\ddot{A}})}.$$

Diese Gleichung würde mittelstarke Adsorption beider Gase an benachbarten Zentren, aber ohne gegenseitige Verdrängung bedeuten.

Für die LANGMUIR-HINSHELWOODsche Kinetik sei hier noch allgemein bemerkt, dass die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von gewissen Partialdrucken, also die Reaktionsordnung, nur Aufschluss darüber gibt, ob die Adsorption des betreffenden Gases schwach, stark oder mittelstark ist, keinesfalls aber darüber, ob nur der eine oder andere Reaktionsteilnehmer oder beide aktiviert sind. Die Schlüsse von KLAR[2]), der einen solchen Zusammenhang voraussetzt, um Beziehungen zwischen scheinbaren Aktivierungswärmen der Adsorption und der Reaktion zu deuten, entbehren deshalb der reaktionskinetischen Grundlage.

Zu den Adsorptionskoeffizienten.

Es soll jetzt geprüft werden, ob die bei der Auswertung der Adsorptionskinetik an *NiSi* IV erhaltenen Konstanten b und c in ihrer absoluten Grösse mit den gefundenen Adsorptionswärmen in Einklang stehen.

1) CONSTABLE, F. H., Z. Elektrochem. **35** (1929) 105. 2) KLAR, R., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 1.

Für den Zusammenhang des Absolutwertes von b mit λ_{H_2} gilt:

$$b = b_0 \cdot e^{\lambda_{H_2}/RT}. \qquad \text{(VI)}$$

b_0 lässt sich durch Anwendung des BOLTZMANNschen Verteilungssatzes auf die Adsorption abschätzen. Näheres und Literatur siehe z. B. bei CREMER[1]).

$$b_0 = \frac{MV \cdot 273 \cdot 2}{22400 \cdot 76 \cdot T}\ (1/2\ \text{cm}). \qquad \text{(VII)}$$

MV bedeutet hierbei das Molvolumen in der Adsorptionsschicht. Für c und c_0 gelten natürlich analoge Formeln.

Setzt man die Molvolumina von flüssigem Wasserstoff ($MV = 26·4$) bzw. flüssigem Äthylen ($MV = 46$) und die bei 128° gemessenen b- und c-Werte in die obigen Formeln ein, so erhält man λ_{H_2}(ber.) = 8·2 kcal und $\lambda_{\ddot{A}}$(ber.) = 7·7 kcal. Die Ungenauigkeit dieser Rückberechnung dürfte aus b etwa ±1 kcal betragen, abgesehen von den bedeutenderen Unsicherheiten in der Formulierung (VI) und besonders (VII).

Die grössenordnungsmässige Übereinstimmung dieser berechneten Adsorptionswärmen mit den aus der Temperaturabhängigkeit gefundenen Werten λ_{H_2}(beob.) = 12·5 kcal und $\lambda_{\ddot{A}}$(beob.) = 13·7 kcal, die ebenfalls mit einem Fehler von ±3 kcal behaftet sein können, beweist die Realität der Werte b und c als Adsorptionskoeffizienten bei der Adsorptionskinetik.

Zu den Adsorptionswärmen.

Die an $NiSi$ für Äthylen gemessene Adsorptionswärme $\lambda_{\ddot{A}} = 13·7$ kcal kann mit Ergebnissen anderer Autoren verglichen werden. Z. B. findet SCHUSTER[2]) kalorimetrisch für aktive Zentren 16 kcal. KLAR[3]) erhält aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisotherme den gleichen Wert. SCHWAB[4]) berechnet aus den kinetischen Messungen von ZUR STRASSEN[5]) 17·3 kcal. Zwischen dem letzteren und dem in der vorliegenden Arbeit gefundenen Wert besteht eine Differenz von ungefähr 3·6 kcal. Diese bedeutet, dass für den $NiSi$-Kontakt die Adsorptionskonstante c kleiner sein müsste als für das Nickelband von ZUR STRASSEN, und zwar bei 400° abs. um einen Faktor

$$f = e^{3600/400\,R} = 90.$$

Nun wurde für diese Temperatur an $NiSi$ IV der Wert $b = 0·58$ $(2\ \text{cm})^{-1} = 0·029\ (\text{mm})^{-1}$ gefunden, während SCHWAB aus den Mes-

[1]) CREMER, E., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 383. [2]) SCHUSTER, C., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 249. [3]) KLAR, R., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 1. [4]) SCHWAB, G.-M., Z. physik. Chem. (A) **171** (1935) 421. [5]) ZUR STRASSEN, H., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 81.

sungen von ZUR STRASSEN für die gleiche Temperatur $b = 5{\cdot}4$ (mm)$^{-1}$ berechnet. Der Quotient $5{\cdot}4/0{\cdot}029 = 185$ entspricht dem berechneten Faktor $f = 90$ so genau, wie es bei dem logarithmischen Gange der Rechnung und den Fehlergrenzen beider $\lambda_{\ddot{A}}$-Werte nur sein kann. Dieser grosse Unterschied in den Adsorptionskoeffizienten ist der mathematische Ausdruck für die Tatsache (siehe S. 192), dass ZUR STRASSEN schon Sättigung der Zentren für Äthylen bei Bruchteilen von Millimetern Äthylen findet, während an den Skelettkontakten bei mehreren Zentimetern Druck noch gebrochene Ordnung nach dem Äthylen herrscht.

Für die Adsorptionswärme des Wasserstoffs an aktiven Zentren liegen bis jetzt noch keine kinetischen Messungen vor. Aus der Kinetik bei ZUR STRASSEN lässt sich wegen der ersten Ordnung nach Wasserstoff nichts über b und λ_{H_2} entnehmen. Kalorimetrisch werden[1]) Werte zwischen 10 und 20 kcal für katalytisch aktive Adsorbentien bei kleiner Belegungsdichte gemessen. KLAR[2]) kann zwar aus seinen kinetischen Messungen auch nichts über die Adsorptionswärme von Wasserstoff aussagen, schliesst aber aus Adsorptionsdaten auf einen Wert von 20 bis 25 kcal für die Deformations- und auf einen noch grösseren für die Atomar-Adsorption. In dieses Schema passt der an *NiSi* kinetisch ermittelte Wert von $\lambda_{H_2} = 12{\cdot}5$ kcal keinesfalls hinein. Vermutlich ist der bei der Adsorptionsmessung erfasste Zustand des Wasserstoffs nicht mit dem für die Reaktion massgebenden identisch.

Zu der Aktivierungswärme.

Wie in der Einleitung gesagt, war es in der vorliegenden Arbeit wegen der gebrochenen Ordnung nach dem Wasserstoff wie nach dem Äthylen erstmals möglich, die wahre Aktivierungswärme der adsorbierten Molekeln zu ermitteln, bzw. die einzelnen Grössen anzugeben, durch deren Differenzbildung die kleinen Brutto-Aktivierungswärmen der Gesamtreaktion sich ergeben. Wie oben beschrieben, wurde dabei für die wahre Aktivierungswärme ein Wert von $q = 18{\cdot}7$ kcal gefunden. Dieser ist ganz wesentlich grösser als die direkt beobachteten und bisher immer theoretisch diskutierten Temperaturkoeffizienten. Bei einem derartigen Wert ist offensichtlich die Möglichkeit einer Tunnelreaktion für die Äthylenhydrierung ausgeschaltet, und es handelt sich um eine gewöhnliche chemische Reaktion unter aktivierender

[1]) Siehe z. B. die Zusammenstellung bei SCHWAB, Katalyse. Berlin: Julius Springer 1931. S. 152. [2]) KLAR, R., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 1.

Energiezufuhr zu den adsorbierten Molekeln zwecks Dehnung oder Dissoziation. Damit bestätigt sich die Überschlagsrechnung von MAXTED und MOON[1]) für die Hydrierung ungesättigter organischer Säuren in Lösung an Platin, wo auf reaktionskinetischem Wege eine Adsorptionswärme der ungesättigten Substrate von etwa 15 kcal ermittelt und darüber hinaus die kleinen scheinbaren Aktivierungswärmen dieser Reaktionen in die recht hohen wahren Aktivierungswärmen von 23 bis 26 kcal umgerechnet wurden. (Hierzu diente ein kalorimetrisches $\lambda_{H_2} = 16$ kcal.)

Aus der Temperaturabhängigkeit der Messungen von ZUR STRASSEN berechnete SCHWAB für die Differenz von wahrer Aktivierungswärme q_w und Adsorptionswärme von Wasserstoff λ_{H_2} den Wert $q_w - \lambda_{H_2} = 7{\cdot}3$ kcal. Addiert man dazu das an *NiSi* gemessene $\lambda_{H_2} = 12{\cdot}5$ kcal, so erhält man für Nickelband einen Wert $q_w = 19{\cdot}8$ kcal, der mit dem an Nickel aus *NiSi* gefundenen gut übereinstimmt.

Unsere wahre Aktivierungswärme steht mit den von KLAR[2]) gemessenen Aktivierungswärmen der verschiedenen Adsorptionsformen in keinem einfachen Zusammenhang. Dies zeigt wiederum, dass auf den beiden Wegen vermutlich nicht identische Zustände erfasst werden. Es zeigt aber weiter, dass Vergleiche zwischen Aktivierungswärmen erst nach vollständiger kinetischer Analyse hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeiten im Sinne der LANGMUIR-HINSHELWOODschen Kinetik durchgeführt werden dürfen, einer Analyse, die auch bei „hohen Aktivierungswärmen" keineswegs (loc. cit.) „auf grosse Schwierigkeiten stösst".

Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit.

Während das Temperaturmaximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei den meisten Untersuchungen um 130° C lag, wurde in der vorliegenden Arbeit bis zu den höchsten Versuchstemperaturen das Gebiet negativer scheinbarer Aktivierungswärmen noch nicht erreicht. Dies liegt daran, dass am Skelettkontakt der Abfall der Adsorptionsdichte des Äthylens wegen der kleineren Adsorptionswärme langsamer erfolgt. Experimentell kann jenes Gebiet wegen der Schädigung der Kontakte durch allzu hohe Arbeitstemperaturen nicht untersucht werden. Jedoch lässt sich nach Kenntnis aller in Frage kommenden Konstanten und Temperaturabhängigkeiten das Maximum rechnerisch

[1]) MAXTED, E. B. und MOON, C. H., J. chem. Soc. London **1935**, 1190.
[2]) KLAR, R., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 1.

bestimmen, indem man in Gleichung (III) für k_w, b und c die aus Fig. 10 zu entnehmenden Zahlen bei verschiedenen Temperaturen einsetzt. Für die Anfangsbedingungen $p_{H_2} = 4$ (2 cm) und $p_{\bar{A}} = 7$ (2 cm) sind die so berechneten Geschwindigkeiten in Fig. 11 gegen die zugehörigen absoluten Temperaturen aufgetragen. Man sieht, dass die Geschwindigkeit gerade in der Nähe der oberen Grenze (etwa 460° abs.) des in den Versuchen bestrichenen Bereiches wieder abfallen würde. Das Maximum läge zwischen 450° und 470° abs.

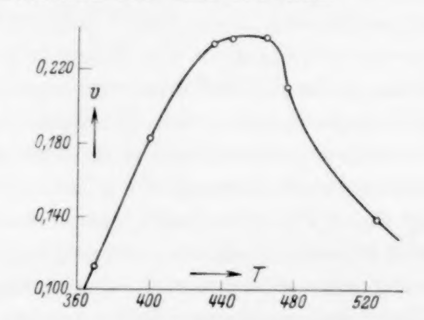


Fig. 11. Berechnetes Temperaturoptimum.

Diffusionskinetik.

Das einfache Bild, das wir eben auf Grund der Ergebnisse an *NiSi* IV entworfen haben, muss allerdings einem verwickelteren weichen, sobald wir auch die beiden Kontakte $NiSi_2$ II und $NiAl_2$ III in die Betrachtung einbeziehen. Man kann die an ihnen ausgeführten Messungen in erster Näherung nach derselben Formel auswerten, die für *NiSi* IV benutzt wurde. Man erhält dann aus den in Tabelle 3 angeführten Versuchen die folgenden Werte für die charakteristischen Konstanten (Tabelle 7):

Tabelle 7.

Kontakt	Temperatur	b (1/2 cm Hg)		c (1/2 cm Hg)		k (1/2 cm Hg · min)	
$NiSi_2$ II	122	0·30	± 0·05	0·24	± 0·05	0·10	± 0·03
	167	0·14		0·24		0·10	
$NiAl_2$ III	98	0·24		0·22		0·02	± 0·01
	122	0·11		0·17		0·03	
	179	0·10		0·21		0·03	

Es sind aber Einschränkungen zu machen. Bei der Auswertung zeigen die der Fig. 8 entsprechenden graphischen Darstellungen isothermer Versuchsreihen grossenteils systematische Abweichungen von

der durch Gleichung (III) geforderten Geraden, so dass die Auswertung für diese Kontakte nicht ohne gelinden Zwang möglich war. Ausserdem besitzt die Reaktion an diesen Katalysatoren in bezug auf k' nur eine kleine, innerhalb der Versuchsfehler liegende Temperaturabhängigkeit (siehe in Tabelle 3 die Versuche $NiSi_2$ II 4 bis 7 und $NiAl_2$ III 26 bis 36).

Das gleiche gilt für die b- und c-Werte. Auch diese besitzen keine eindeutige Temperaturabhängigkeit (Tabelle 7), und daher existieren auch keine messbaren Adsorptionswärmen. Wenn man aber aus den absoluten Werten von b und c auch hier nach Gleichung (VI) und (VII) die „Adsorptionswärmen" berechnen wollte, erhielte man z. B. für $b = 0 \cdot 24$ bei 98° an $NiAl_2$ III einen Wert von 7 kcal, der eben in Wirklichkeit gar nicht vorhanden ist. Diese Diskrepanz beweist, dass die b- und c-Werte hier keinesfalls die physikalische Bedeutung von Adsorptionskoeffizienten besitzen, wie bei $NiSi$ IV. Die Übertragbarkeit der dort bewährten Kinetik auf die Messungen an den Kontakten aus $NiSi_2$ und $NiAl_2$ ist demnach nur zufällig oder formal und hat keinen tieferen Sinn.

Der kleine Temperaturkoeffizient und die erste Ordnung der Reaktion zusammen weisen auf Diffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang hin. Man kann sich ihr Auftreten gerade bei diesen nach Fig. 4 aktivsten Katalysatoren durch folgende Vorstellung erklären: Die aktiven Zentren der Schmelzkontakte, vielleicht Nickelatome in besonderen, durch die Herstellung erzwungenen Lagen, sind durch Poren, die sich beim Zusammenbrechen des Legierungsgitters gebildet haben, vom Gasraum her zugänglich. Solange der Katalysator hochaktiv, d. h. die Zahl der Zentren gross ist, kann die Diffusion der Gase durch die Poren den Substratbedarf der Umsetzung nicht decken und bestimmt daher als langsamster Vorgang die Geschwindigkeit.

Unter der Annahme einer solchen „Diffusionskinetik" lässt sich die erste Ordnung qualitativ so erklären, dass die Reaktionsgeschwindigkeit stets ungefähr proportional ist dem Partialdruck des langsamer diffundierenden Gases, bzw. des Unterschussgases bei grossem Überschuss eines Reaktionsteilnehmers.

Versuche, aus den verschiedenen Diffusionstheorien passende kinetische Gleichungen abzuleiten, führten nicht zu einem quantitativen Erfolge. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da man erwarten muss, dass die Diffusionsvorgänge in den Poren des Katalysators infolge Entmischung der Gase unkontrollierbare Störungen erleiden.

Indessen lassen sich vier direkte Beweise für die qualitative Gültigkeit einer Diffusionskinetik erbringen:

1. Man sollte erstens erwarten, dass durch Zusatz von Äthan (wie überhaupt von einem indifferenten Gas) die Diffusions- und damit die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt wird. Die an $NiSi_2$ III bei 40° angestellten Äthanhemmungsversuche (siehe die k'-Werte für $NiSi_2$ III 11 bis 14 in Tabelle 3) bestätigen diese Erwartung. Sowohl reines, aus einem Vorratsgefäss zugesetztes als auch am gleichen Kontakt durch vorherige Äthylenhydrierung gebildete Äthan setzen die Reaktionsgeschwindigkeit herab. Über den entsprechenden, negativ verlaufenen Hemmungsversuch im Gültigkeitsbereich der Adsorptionskinetik ist weiter unten berichtet.

2. Zweitens müsste man durch Senken der Temperatur schliesslich zu einem Punkt gelangen, bei dem die eigentliche Reaktion an den aktiven Zentren infolge ihres grösseren Temperaturkoeffizienten langsamer verläuft als die Diffusion und deshalb zur Messung kommt. Das bedeutet, dass unterhalb einer gewissen Temperatur die für die Adsorptionskinetik charakteristische starke Temperaturabhängigkeit auftreten müsste. Zur Prüfung dieser Frage wurden Messungen an $NiSi_2$ III (siehe in Tabelle 3 die Versuche $NiSi_2$ III 2 bis 10) zwischen 0° und 40° mit stets dem gleichen Gasgemisch angestellt. Ihre Technik ist auf S. 176 beschrieben. Das Ergebnis ist in Fig. 12 dargestellt. Die Logarithmen der gemessenen k' sind gegen die reziproken absoluten Temperaturen $1/T$ aufgetragen. Man erkennt, dass bei 40° und bei 20° die Reaktion mit nahezu gleicher Geschwindigkeit verläuft, dass also hier noch die Diffusionskinetik herrscht. Unterhalb von 20° tritt aber eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Man kann aus der Neigung der in Fig. 12 gezogenen Geraden zwischen 0° und 20° eine Brutto-Aktivierungswärme von 12 kcal berechnen, die anzeigt, dass wir es in diesem Gebiet mit chemischer Reaktion nach der Adsorptionskinetik zu tun haben.

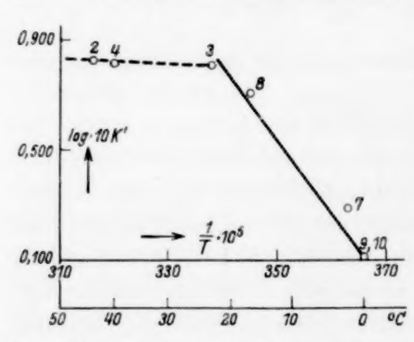


Fig. 12. Auftreten der Aktivierungswärme beim Abkühlen.

Denselben Wechsel in der Kinetik beweist auch ein Äthan-Hemmungsversuch bei 0°, der im Unterschied zu den erwähnten Vergleichsmessungen bei 40° einen Einfluss von Äthan (am Kontakt selbst dargestellt) nicht erkennen lässt, wie dies für Adsorptionskinetik gefordert werden muss. (Siehe die Versuche $NiSi_2$ III 9 und 10 in Tabelle 3.)

3. Nachdem so am gleichen Katalysator bei hoher Temperatur Diffusions-, bei niedrigerer Temperatur Adsorptionskinetik gefunden worden war, erhob sich die Frage, warum der Kontakt aus $NiSi$ im Unterschied zu $NiSi_2$ und $NiAl_2$ schon bei hohen Temperaturen (90° bis 180°) Adsorptionskinetik gezeigt hatte. Da $NiSi$ IV vor der Untersuchung ein Dreivierteljahr unter Wasser gestanden war, während die beiden anderen Legierungsskelette sofort nach ihrer Herstellung zur Messung verwandt worden waren, so liess sich vermuten, dass das abweichende Verhalten von $NiSi$ IV vielleicht auf Alterung beruhen könnte. Wenn nämlich bei der Alterung die aktiven Zentren stärker geschädigt werden als die Diffusionswege, so könnte dies ein Langsamerwerden der eigentlichen chemischen Reaktion bis zur Geschwindigkeitsbestimmung durch sie bewirken.

Als dritter Beweis der vorgetragenen Auffassung wurde deshalb eine Probe der Legierung $NiSi$ frisch zersetzt und der Schmelzkontakt sofort als $NiSi$ V in die Apparatur eingefüllt. Tatsächlich ergab sich, wie die Versuche $NiSi$ V 2 bis 7 (siehe Tabelle 3) zeigen, nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit, gepaart mit einer dem Kontakt $NiSi_2$ ähnlichen hohen Aktivität (siehe hierzu das Herausfallen von $NiSi$ V aus der Aktivitätsgeraden gealterter $NiSi$-Proben in Fig. 4). Somit weisen auch $NiSi$-Kontakte bei höheren Temperaturen Diffusionskinetik auf, wofern sie frisch sind.

4. Es wurde dann viertens versucht, die Alterung, die $NiSi$ IV beim Lagern erfahren hatte, an $NiSi$ V gewaltsam hervorzurufen. Dies wurde (siehe S. 183/184) durch 1stündiges Erhitzen des Katalysators auf 260° in einem reagierenden Äthylen—Wasserstoffgemisch erreicht. Die Aktivität ging zwar zunächst völlig verloren, konnte aber durch Behandeln mit Wasserstoff bei 300° (siehe S. 184) teilweise wieder hergestellt werden. Die daraufhin angestellten Messungen zeigten, dass erstens die katalytische Aktivität von $NiSi$ V nunmehr auf den 6·5. Teil abgesunken war, dass aber gleichzeitig die Geschwindigkeit temperaturabhängig geworden, dem Katalysator also „eine Aktivierungswärme angeärgert" worden war (Versuche $NiSi$ V 8 bis 12 in

Tabelle 3). Die so erhaltene Temperaturabhängigkeit der k'-Werte von *NiSi* V ist in Fig. 13 aufgetragen und entspricht durchaus derjenigen des gelagerten *NiSi* IV in Fig. 9.

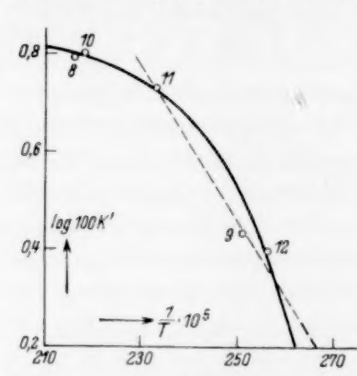


Fig. 13. Temperaturabhängigkeit der Bruttokonstanten nach künstlicher Alterung.

Durch diese vier Versuchsgruppen ist die Vorstellung bewiesen, dass die frisch hergestellten Skelettkontakte eine grosse Zahl von aktiven Zentren im Inneren der Körner besitzen, die für die reagierenden Gase nur durch Diffusion zugänglich sind. Die Reaktion an ihnen verläuft so rasch, dass die Diffusion durch die Poren geschwindigkeitsbestimmend wird (Diffusionskinetik). Durch Alterungsvorgänge kann die Zahl, durch Temperaturerniedrigung die Wirksamkeit dieser Zentren soweit herabgesetzt werden, dass die Diffusion nun jederzeit das genügende Reaktionsmaterial herbeischaffen kann, so dass nun die echte chemische Reaktion unter energetischer Aktivierung geschwindigkeitsbestimmend wird (Adsorptionskinetik).

Röntgenaufnahmen.

Wie schon in einem früheren Beispiel[1]), konnte auch hier das kinetisch erschlossene Bild von der Kontaktstruktur durch Debye-Scherrer-Aufnahmen erhärtet und verfeinert werden, die Kollege G. Wagner (Würzburg) in liebenswürdiger Weise für uns angefertigt hat und die in einer eingehenderen Arbeit gemeinsam mit ihm später veröffentlicht werden sollen. Aus diesen Diagrammen geht hervor, dass die katalytische Aktivität parallel geht mit wachsender Schärfe der Interferenzstreifen des Nickelgitters und mit wachsender Verschleierung des gesamten Diagramms. Der erste Befund bedeutet, dass die aktivsten Kontakte die grössten Nickelkristallite enthalten. Somit kann das in deren Gitter kristallisierte Metall nicht der hauptsächliche Träger der Hydrierungsaktivität sein, denn dann wäre der umgekehrte Verlauf zu erwarten. Der zweite Befund bedeutet, dass das Ansteigen der Aktivität mit einem Ansteigen der Menge röntgeno-

[1]) Wagner, G., Schwab, G.-M. und Staeger, R., Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 439.

graphisch amorphen Materials Hand in Hand geht, so dass die aktiven Zentren wahrscheinlich hauptsächlich in diesem Material lokalisiert gedacht werden können.

Während für gewöhnliche Nickelkontakte[1]) die Wirksamkeit von Kanten- und Eckatomen wahrscheinlich gemacht werden konnte, enthalten somit die besonders wirksamen und spezifischen Skelettkontakte Nickelatome noch stärker ausgezeichneter Lagen. Dies entspricht den eingangs erwähnten Vorstellungen von F. FISCHER[2]), wonach die besonderen katalytischen Eigenschaften dieser Katalysatoren auf solche Stellen zurückgehen, an denen die Lage der Atome infolge der besonderen Herstellungsweise von den normalen Gitterabständen stark abweicht.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. WIELAND als Direktor des Laboratoriums haben wir für die Ermöglichung und Unterstützung der Arbeit herzlichst zu danken.

Herrn Prof. Dr. G. WAGNER (Würzburg) sind wir für die entgegenkommende röntgenographische Mitarbeit zu besonderer Dankbarkeit verpflichtet.

Herzlichen Dank schulden wir ferner der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth, besonders Herrn Dr. F. POLLITZER, für freundliche Stiftung von flüssiger Luft und reinem Äthylen, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Münchener Universitätsgesellschaft für gütige Überlassung der Messausrüstung.

[1]) SCHWAB, G.-M. und RUDOLPH, L., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 427.
[2]) FISCHER, F. und MEYER, K., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 253.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften. Januar 1936.

Über die optische Eigenschaft der Flüssigkeitsgemische von Keton und Alkohol.

Von

T. Tomonari.

(Aus dem Forschungslaboratorium der Kurashiki Kenshoku K. K., Kurashiki, Japan.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 1. 36.)

Mit Hilfe der Bestimmung von Brechungsindex und Dichte wird das Auftreten neuer zwischenmolekularer Kräfte zwischen den Molekülen von Keton und Alkohol durch Wirkung von Wasserstoffionen nachgewiesen, die zu der Bildung eines Keton-Alkohol-Komplexes führen.

I. Einleitung.

Zur Klärung der Zusammenhänge zwischen elektrischem Aufbau eines Moleküls und seinem physikalisch-chemischen Verhalten wurden in den letzten Jahren optische und elektrische Methoden häufig erfolgreich verwendet. So liegen bereits für Keton und Alkohol im Gas- und Flüssigkeitszustand oder bei Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln zahlreiche Messergebnisse vor, aus denen man heute wichtige Schlüsse über die zwischenmolekulare Kraftwirkung in Abhängigkeit von der Struktur der einzelnen Moleküle ziehen kann.

Nach der Dispersionstheorie gilt für Mischungen bzw. Lösungen die sogenannte Mischungsregel:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{P}{d}=\sum_i\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}\cdot\frac{P_i}{d_i},$$

wobei P_i, d_i bzw. n_i Gewichtsmenge, Dichte bzw. Brechungsindex der Bestandteile $\imath$ der Mischung bedeuten und P, d bzw. n die entsprechenden Daten bei der Gesamtmischung. $P=\Sigma P_i$. Diese Lorenz-Lorentzsche Mischungsregel setzt voraus, dass beim Lösen keine neuen Kräfte auftreten. Tatsächlich sind solche aber immer vorhanden. Aus der Abweichung der tatsächlich beobachteten Refraktion der Mischung von der nach dieser Mischungsregel berechneten Refraktion kann man in jedem Fall auf das Auftreten neuer Kräfte schliessen. Die Keton- und Alkoholmoleküle assoziieren als Dipol

merklich; in Gemischen von Keton und Alkohol hat man daher ausser Komplexen Keton—Keton und Alkohol—Alkohol noch einen dritten Komplex Keton—Alkohol in Betracht zu ziehen. Wenn schon bei Gemischen von Keton und Alkohol eine Kraftwirkung zwischen beiden Molekülarten vorhanden ist, dann ist der Befund auffällig, dass der Brechungsindex der Flüssigkeitsgemische von Keton und Alkohol durch Zugabe sehr geringer Säuremengen eine erhebliche Änderung erfährt[1]). Im folgenden wird diese Erscheinung durch gleichzeitige Bestimmung von Dichte und Molekularrefraktion eingehend untersucht und die Kraftwirkung zwischen den Molekülen von Keton und Alkohol diskutiert.

In den nachfolgenden Tabellen bedeuten:

$\% P_2$ = Gewichtsprozent Wasser oder Alkohol bei binären Gemischen;

$\% P_3$ = Gewichtsprozent Wasser bei tertiären Gemischen;

n, d, R = Brechungsindices $n_D^{20^\circ}$, Dichte $d^{20^\circ/4^\circ}$, spezifische Refraktion der Gemische bei Abwesenheit von Säure,

$$R = (n^2-1)/(n^2+2) \cdot 1/d;$$

n', d', R' = Die entsprechenden Daten der Gemische nach Zugabe geringer Säuremengen, $R' = (n'^2-1)/(n'^2+2) \cdot 1/d'$;

R_b = Spezifische Refraktion, wie sie sich nach der Mischungsregel aus den für reine Bestandteile gefundenen Refraktionen ergibt, $\Delta n = n' - n$, $\Delta d = d' - d$, $\Delta R = R' - R$.

Der Brechungsindex wurde mit einem PULFRICHschen Refraktometer und die Dichte mit einem Pyknometer für 10 cm³ Flüssigkeit bestimmt. Die Messgenauigkeit beträgt für $\Delta n \pm 0{\cdot}00005$, für $\Delta d \pm 0{\cdot}0001$ und für $\Delta R \pm 0{\cdot}0001$.

Wir benutzten Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon und Diäthylketon, alle reinst und nach dem üblichen Verfahren durch Behandlung mit Kaliumpermanganat und durch Destillation über Kaliumcarbonat gereinigt; Methanol acetonfrei, Äthanol absolut, Propanol reinst, n-Butanol reinst und Isoamylalkohol (Sdp. 130° bis 131°), alle nach der Destillation über Calciumoxyd; Hexan aus Petroleum (Sdp. 69·0° ± 0·2°) Cyclohexanon rein, das auch vor der Benutzung durch Destillation gereinigt wurde.

---

[1]) TOMONARI, T., Angew. Chem. **46** (1933) 269. J. Soc. chem. Ind. Japan **36** (1933) 485.

II. Versuchsergebnisse.

A. Abhängigkeit der Brechungsindex- und Dichteänderung von der Säurekonzentration bei Gemischen von Aceton und Methanol.

Nach der früheren Untersuchung[1]) ist schon festgestellt worden, dass die charakteristische Brechungsänderung erst oberhalb einer bestimmten Konzentration der zugesetzten Säure erfolgt, unterhalb dieser Konzentration die Brechungsänderung mit abnehmender Konzentration eine Krümmung aufweist. Es wurde im vorliegenden zunächst die Abhängigkeit der Brechungsindex- und Dichteänderung von der Säurekonzentration beim Gemisch von 40 Gewichtsproz.

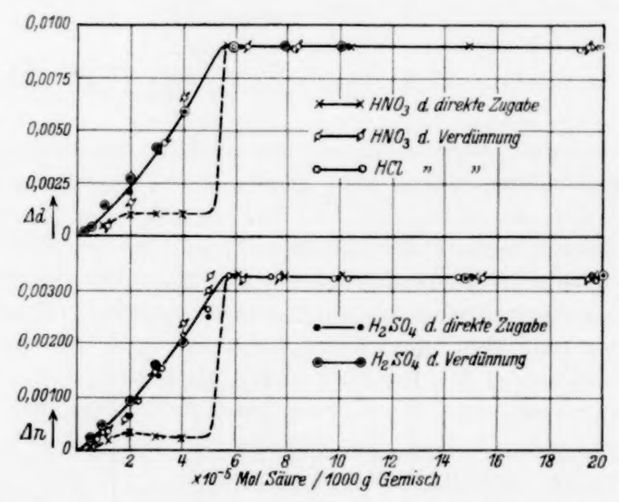


Fig. 1. Abhängigkeit von Δd bzw. Δn von der Säurekonzentration bei einem Gemisch von 40 Gewichtsproz. Aceton und 60 Gewichtsproz. Methanol.

In den Figuren bedeutet: *Ac* = Aceton, *MeAeK* = Methyläthylketon, *MePrK* = Methylpropylketon, *AeAeK* = Diäthylketon, *Cy* = Cyclohexanon, *He* = Hexan, *Me* = Methanol, *Ae* = Äthanol, *Pr* = Propanol, *Bu* = *n*-Butanol, *Am* = Isoamylalkohol.

Aceton und 60 Gewichtsproz. Methanol genauer bestimmt. Aus Tabelle 1 und Fig. 1 geht hervor, dass die Änderungen des Brechungsindex und der Dichte immer parallel auftreten und die Lage der Krümmungskonzentration sich an derselben Stelle befindet. Dabei wurden keine besonderen Unterschiede zwischen verschiedenen Säuren

[1]) Tomonari, T., loc. cit. Vgl. auch Tomonari, T., Trogus, C. und Hess, K., Z. angew. Ch. **45** (1932) 99 126.

beobachtet. Die Krümmungskonzentration für Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure ergab sich nämlich zu 0·000055 ± 0·000005 Mol Säure pro 1000 g Flüssigkeitsgemisch. Unterhalb dieser Konzentration nimmt Δn bzw. Δd mit der Konzentration fast geradlinig ab; jedoch wird in diesem Bereiche eine unregelmässige Zeitabhängigkeit für Δn bzw. Δd festgestellt.

Tabelle 1. Abhängigkeit von Δn bzw. Δd bei Gemischen von Aceton und Methanol (40:60) von Säureart, Säurekonzentration und von der Art der Einstellung der Säurekonzentration.

Mol Säure 1000 g Gemisch	H_2SO_4 durch direkte Zugabe		H_2SO_4 durch Verdünnung		HNO_3 durch direkte Zugabe		HNO_3 durch Verdünnung		HCl durch Verdünnung	
	Δn	Δd	Δn	Δd	Δn	Δd	Δn	Δd	Δn	Δd
0·00100	0·00320	0·0089	0·00334	0·0091	0·00330	0·0090	0·00332	0·0090	0·00328	0·0089
0·00050	0·00322	—	0·00332	0·0092	0·00332	0·0091	0·00334	—	0·00330	—
0·00020	0·00318	—	0·00330	0·0091	0·00328	0·0090	0·00320	—	0·00318	—
0·00015	0·00325	—	0·00324	—	0·00325	0·0090	0·00324	—	0·00318	—
0·00010	0·00325	0·0090	0·00325	0·0090	0·00332	0·0090	0·00316	—	0·00321	0·0090
0·000075	—	—	0·00323	0·0091	0·00326	0·0089	0·00321	0·0090	0·00322	0·0090
0·000060	0·00330	0·0091	0·00325	0·0089	0·00333	0·0091	0·00328	0·0090	0·00330	0·0091
0·000050	0·00250	—	0·00320	—	—	—	0·00298	—	0·00258	—
0·000040	—	—	0·00195	0·0058	0·00025	0·0011	0·00240	0·0066	0·00210	—
0·000030	0·00135	0·0038	0·00158	0·0042	0·00025	0·0011	0·00135	0·0040	0·00138	—
0·000020	0·00065	0·0020	0·00090	0·0028	0·00031	0·0011	0·00060	0·0015	0·00090	—
0·000010	0·00007	0·0005	0·00041	0·0015	0·00015	0·0007	0·00030	0·0008	0·00033	—
0·000005	0·00003	0·0002	0·00015	0·0005	0·00007	0·0003	0·00013	0·0006	0·00015	—

Nach diesen Beobachtungen kann man folgern, dass die gegenseitige Wirkung zwischen den Molekülen von Keton und Alkohol von der Wasserstoffionen-Konzentration abhängt, indem oberhalb einer bestimmten Konzentration ein neues Gleichgewicht der zwischenmolekularen Wirkung sich sehr schnell einstellt, und zwar in weiterem Ausmasse unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration, abhängig aber sowohl von der Struktur der einzelnen Moleküle als auch von der Zusammensetzung des Gemisches[1]).

[1]) Die der Krümmungskonzentration entsprechende Wasserstoffionen-Konzentration ergab sich zu $p_H = 3·0$ bis $3·5$ (Chinhydronelektrode und Dinitrophenol-Farbindikator). Da die Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration bei Keton und Alkohol nicht mit Sicherheit durchgeführt werden kann, lassen wir die diesbezügliche Frage offen.

B. Einfluss von Wasser auf Brechungsindex- und Dichteänderung der Flüssigkeitsgemische von Aceton und Methanol.

Um festzustellen, ob das Vorhandensein geringer Mengen von Wasser als Verunreinigung in Keton und Methanol für die betreffende Erscheinung irgendeine Störung verursacht, wurden Brechung und Dichte im tertiären System Aceton—Methanol—Wasser vor und nach Zugabe geringer Mengen von Säure bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Fig. 2 wiedergegeben.

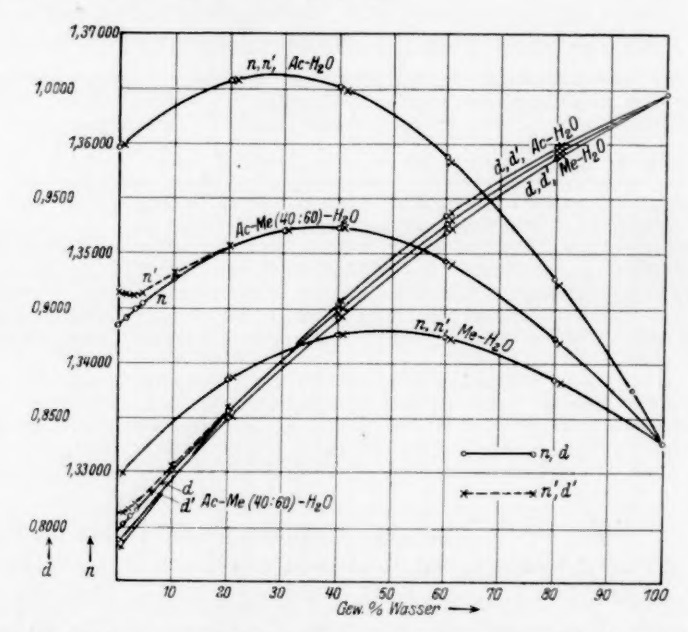


Fig. 2. Abhängigkeit von d und n von der Zusammensetzung bei Gemischen aus Aceton, Methanol und Wasser.

Tabelle 2. Gemische von Aceton—Methanol—Wasser.

% P_2	n	n'	Δn	d	d'	Δd	R_b	R	R'	ΔR
a) Aceton—Wasser ($Ac-H_2O$).										
0	1·35916	1·35916	+0·00000	0·7908	0·7909	+0·0001	—	0·2784	0·2784	+0·000
20	1·36524	1·36526	+0·00002	0·8490	0·8492	+0·0002	0·2639	0·2632	0·2631	+0·0001
40	1·36503	1·36503	+0·00000	0·8993	0·8995	+0·0002	0·2495	0·2484	0·2483	+0·0001
60	1·35905	1·35905	+0·00000	0·9410	0·9413	+0·0003	0·2350	0·2339	0·2338	+0·0001
80	1·34770	1·34770	+0·00000	0·9721	0·9722	+0·0001	0·2206	0·2200	0·2200	+0·000
100	1·33299	1·33301	+0·00002	0·9982	0·9983	+0·0001	—	0·2061	0·2061	+0·000

Tabelle 2 (Fortsetzung).

% P_2	n	n'	Δn	d	d'	Δd	R_b	R	R'	ΔR
b) Methanol—Wasser ($Me-H_2O$).										
0	1·32911	1·32911	+ 0·00000	0·7913	0·7914	+ 0·0001	—	0·2572	0·2572	0·0000
20	1·33813	1·33813	+ 0·00000	0·8469	0·8470	+ 0·0001	0·2470	0·2462	0·2462	0·0000
40	1·34235	1·34236	+ 0·00001	0·8944	0·8943	− 0·0001	0·2368	0·2358	0·2358	0·0000
60	1·34234	1·34234	+ 0·00000	0·9346	0·9347	+ 0·0001	0·2265	0·2256	0·2256	0·0000
80	1·33817	1·33818	+ 0·00001	0·9671	0·9672	+ 0·0001	0·2163	0·2156	0·2156	0·0000
100	1·33299	1·33301	+ 0·00062	0·9982	0·9983	+ 0·0001	—	0·2061	0·2061	0·0000
% P_3	c) Aceton—Methanol—Wasser, Aceton : Methanol = 40 : 60.									
0	1·34317	1·34637	+ 0·00320	0·7961	0·8048	+ 0·0089	—	0·2654	0·2647	− 0·0007
0·34	1·34340	1·34654	+ 0·00314	0·7968	0·8056	+ 0·0088	—	0·2654	0·2646	− 0·0008
0·67	1·34364	1·34616	+ 0·00252	0·7989	0·8063	+ 0·0074	—	0·2647	0·2541	− 0·0006
1·99	1·34414	1·34602	+ 0·00188	0·8021	0·8071	+ 0·0050	—	0·2642	0·2638	− 0·0004
3·90	1·34498	1·34607	+ 0·00109	0·8064	0·8102	+ 0·0038	—	0·2633	0·2628	− 0·0005
10·0	1·34750	1·34792	+ 0·00042	0·8257	0·8268	+ 0·0011	—	0·2589	0·2588	− 0·0001
20·0	1·35027	1·35036	+ 0·00009	0·8513	0·8521	+ 0·0008	—	0·2529	0·2527	− 0·0002
40·0	1·35208	1·35208	+ 0·00000	0·8988	0·8990	+ 0·0002	—	0·2406	0·2406	− 0·0000
60·0	1·34943	1·34943	+ 0·00000	0·9377	0·9380	+ 0·0003	—	0·2291	0·2290	− 0·0001
80·0	1·34222	1·34222	+ 0·00000	0·9696	0·9697	+ 0·0001	—	0·2174	0·2174	− 0·0000
100·0	1·33299	1·33301	+ 0·00002	0·9982	0·9983	+ 0·0001	—	0·2061	0·2061	− 0·0000

Bei Gemischen von Aceton und Wasser oder Methanol und Wasser weisen der Brechungsindex und die Dichte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung starke Krümmungen auf[1]), woraus man auf eine zwischenmolekulare Beeinflussung der Moleküle von Aceton und Wasser oder Methanol und Wasser schliessen kann, die ja eine Verkleinerung der Refraktion bedingen soll. Nach der Untersuchung von SCHEIBE[2]) ist in einem Gemisch von Alkohol und Wasser die Verteilung der Ketone auf beide Komponenten der Konzentration nicht proportional, sondern die Bildung des Keton—Wasser-Komplexes ist bevorzugt gegenüber dem Keton—Alkohol-Komplex. Im tertiären System von Aceton, Methanol und Wasser sollten dementsprechend die Komplexe in der Reihenfolge Aceton—Wasser, Methanol—Wasser und Aceton—Methanol bevorzugt vorhanden sein.

Durch Zusatz geringer Säuremengen wird nun bei Gemischen von Aceton und Wasser oder Methanol und Wasser keine merkliche Änderung des Brechungsindex bzw. der Dichte hervorgerufen, auch keine im tertiären System von Aceton, Methanol und Wasser oberhalb einer bestimmten Wasserkonzentration von etwa 20%. Mit ab-

[1]) Vgl. DRUDE, P., Z. physik. Chem. **23** (1897) 267. [2]) SCHEIBE, G., Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 596.

nehmender Wasserkonzentration tritt die Beeinflussung der Brechung allmählich in den Vordergrund; unterhalb einer Wasserkonzentration von 0·2% ist sie innerhalb der Messgenauigkeit praktisch konstant.

Die gezeigten Ergebnisse lassen sich so zusammenfassen, dass in diesem tertiären System die Aceton—Wasser- und Methanol—Wasser-Komplexe immer bevorzugt sind, deren Zustände unter der Wirkung von Wasserstoffionen keine Änderung erfahren. Sind diese Komplexe überwiegend vorhanden, so verhindern sie die gegenseitige Wirkung der Moleküle von Aceton und Methanol, auch unter der Wirkung von Wasserstoffionen. Will man die charakteristische Beeinflussung der optischen Eigenschaft ermitteln, so muss man darauf acht haben, dass der Wassergehalt des Gemisches weniger als 0·2% ist[1]).

C. Brechungsindex- und Dichteänderung der Gemische von Aceton und Hexan bzw. der homologen Reihe der aliphatischen Alkohole.

Es wurden Brechungsindex und Dichte bei Gemischen wechselnder Zusammensetzung von Aceton und Hexan, Methanol, Äthanol, Propanol, *n*-Butanol bzw. Isoamylalkohol bestimmt, und zwar vor und nach Zugabe geringer Säuremengen. In Tabelle 3 und Fig. 3a, b, c sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Bei Gemischen von Aceton und Hexan tritt wie bei Gemischen von Aceton und Wasser keine Änderung der Brechung bei Gegenwart von Säure auf, also sind hier Δn, Δd und ΔR gleich Null zu setzen. Vergleicht man aber die Werte R mit R_b, so treten hier erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Systemen zutage. Während die Refraktion und auch Brechungsindex und Dichte für Gemische von Aceton und Wasser mittlerer Zusammensetzung sehr stark von der Geraden abweichen, sind die Abweichungen bei Gemischen von Aceton und Hexan viel kleiner. Das System von Aceton—Hexan liefert nämlich einen einfachen Fall, in dem Hexan als reines Dielektrikum betrachtet werden kann und für Aceton beim Lösen in Hexan nur die Aufhebung der Assoziation zu erwarten ist. Während bei Aceton und Hexan die Refraktion wegen der Entassoziation des Acetonmoleküls grösser als die berechnete ist, erfährt sie bei Aceton und Wasser infolge der Bildung des Aceton—Wasser-Komplexes umgekehrt eine Verkleinerung (vgl. Tabelle 2 und 3).

[1]) In den nachfolgenden Versuchen wird oft aus methodischen Gründen eine wässerige Säurelösung verwendet.

Tabelle 3.

% P_2	n	n'	Δn	d	d'	Δd	R_b	R	R'	ΔR
				a) Aceton—Hexan (*Ac—He*).						
0	1·35916	1·35916	+0·00000	0·7908	0·7909	+0·0001	—	0·2784	0·2784	—0·0000
20	1·36338	1·36340	+0·00002	0·7652	0·7653	+0·0001	0·2908	0·2907	0·2907	—0·0000
40	1·36826	1·36826	+0·00000	0·7419	0·7421	+0·0002	0·3033	0·3034	0·3034	—0·0000
60	1·37385	1·37386	+0·00001	0·7219	0·7220	+0·0001	0·3158	0·3161	0·3161	—0·0000
80	1·38038	1·38039	+0·00001	0·7051	0·7049	+0·0002	0·3282	0·3287	0·3288	+0·0001
100	1·38848	1·38849	+0·00001	0·6932	0·6930	—0·0002	—	0·3406	0·3407	+0·0001
				b) Aceton—Methanol (*Ac—Me*).						
0	1·35916	1·35916	+0·00000	0·7908	0·7909	+0·0001	—	0·2784	0·2784	—0·0000
20	1·35460	1·35608	+0·00148	0·7944	0·7984	+0·0040	0·2742	0·2740	0·2737	—0·0003
40	1·34922	1·35185	+0·00263	0·7960	0·8034	+0·0074	0·2699	0·2697	0·2692	—0·0005
60	1·34317	1·34637	+0·00320	0·7961	0·8050	+0·0089	0·2657	0·2654	0·2647	—0·0007
80	1·33640	1·33920	+0·00280	0·7943	0·8022	+0·0079	0·2614	0·2613	0·2607	—0·0006
100	1·32911	1·32911	+0·00000	0·7913	0·7914	+0·0001	—	0·2572	0·2572	—0·0000
				c) Aceton—Äthanol (*Ac—Ae*).						
0	1·35916	1·35916	+0·00000	0·7908	0·7909	+0·0001	—	0·2784	0·2784	—0·0000
20	1·36028	1·36061	+0·00033	0·7920	0·7924	+0·0004	0·2788	0·2788	0·2788	—0·0000
40	1·36107	1·36166	+0·00059	0·7920	0·7934	+0·0014	0·2791	0·2792	0·2790	—0·0002
60	1·36166	1·36234	+0·00068	0·7922	0·7943	+0.0021	0·2795	0·2796	0·2793	—0·0003
80	1·36184	1·36250	+0·00066	0·7917	0·7934	+0·0017	0·2798	0·2799	0·2796	—0·0003
100	1·36181	1·36181	+0·00000	0·7909	0·7909	+0·0000	—	0·2802	0·2802	—0·0000
				d) Aceton—Propanol (*Ac—Pr*).						
0	1·35916	1·35916	+0·00000	0·7908	0·7909	+0·0001	—	0·2784	0·2784	—0·0000
20	1·36472	1·36491	+0·00019	0·7939	0·7943	+0·0004	0·2812	0·2812	0·2812	—0·0000
40	1·37026	1·37070	+0·00044	0·7963	0·7976	+0·0013	0·2840	0·2841	0·2840	—0·0001
60	1·37562	1·37621	+0·00059	0·7991	0·8007	+0·0016	0·2867	0·2869	0·2867	—0·0002
80	1·38100	1·38162	+0·00062	0·8017	0·8032	+0·0015	0·2895	0·2895	0·2894	—0·0001
100	1·38644	1·38644	+0·00000	0·8041	0·8040	—0·0001	—	0·2923	0·2923	—0·0000
				e) Aceton—*n*-Butanol (*Ac—Bu*).						
0	1·35916	1·35916	+0·00000	0·7908	0·7909	+0·0001	—	0·2784	0·2784	—0·0000
20	1·36728	1·36738	+0·00010	0·7953	0·7956	+0·0003	0·2824	0·2824	0·2824	—0·0000
40	1·37544	1·37583	+0·00039	0·7993	0·8002	+0·0009	0·2864	0·2866	0·2865	—0·0001
60	1·38337	1·38379	+0·00042	0·8033	0·8046	+0·0013	0·2903	0·2905	0·2903	—0·0002
80	1·39159	1·39199	+0·00040	0·8076	0·8087	+0·0011	0·2943	0·2944	0·2943	—0·0001
100	1·39964	1·39965	+0·00001	0·8118	0·8118	+0·0000	—	0·2983	0·2983	—0·0000
				f) Aceton—Isoamylalkohol (*Ac—Am*).						
0	1·25916	1·35916	+0·00000	0·7908	0·7909	+0·0001	—	0·2784	0·2784	—0·0000
20	1·36877	1·36881	+0·00004	0·7952	0·7953	+0·0001	0·2834	0·2834	0·2834	—0·0000
40	1·37809	1·37838	+0·00029	0·7988	0·7996	+0·0008	0·2885	0·2886	0·2885	—0·0001
60	1·38788	1·38828	+0·00040	0·8032	0·8039	+0·0007	0·2935	0·2935	0·2935	—0·0000
80	1·39797	1·39837	+0·00040	0·8076	0·8082	+0·0006	0·2986	0·2986	0·2986	—0·0000
100	1·40774	1·40774	+0·00000	0·8119	0·8119	+0·0000	—	0·3036	0·3036	—0·0000

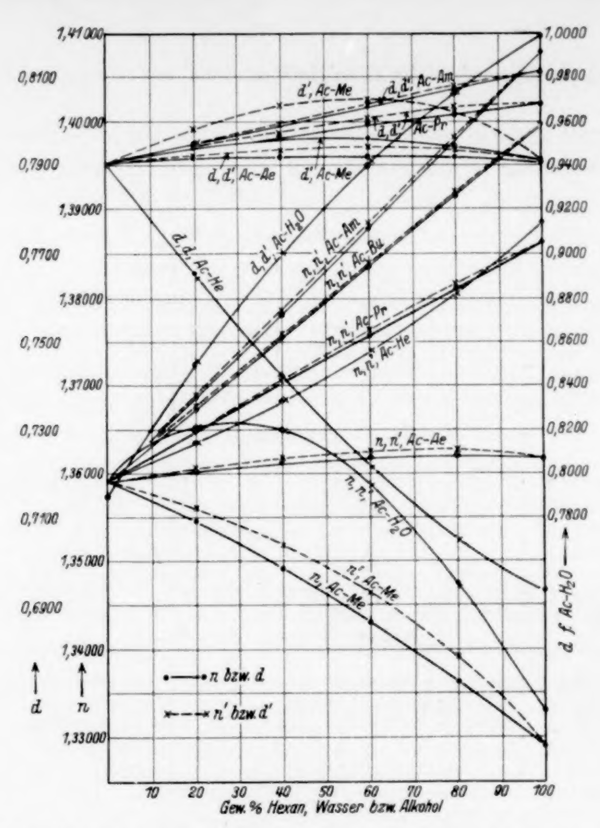


Fig. 3a. Abhängigkeit von n, n', d und d' von der Zusammensetzung bei Gemischen von Aceton und Hexan, Wasser bzw. Alkohol.

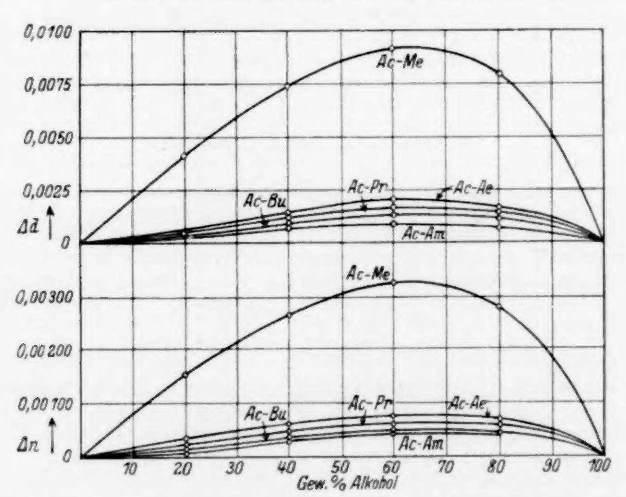


Fig. 3b. Abhängigkeit von Δd bzw. Δn von der Zusammensetzung bei Gemischen von Aceton und Alkoholen bzw. Hexan oder Wasser.

Die Verhältnisse für Gemische von Aceton und Alkohol ohne Säurezugabe liegen ähnlich wie für Aceton—Wasser-Gemische; sie unterscheiden sich von letzteren nur dadurch, dass bei ersteren die Abweichung des Brechungsindex usw. von der geraden Abhängigkeit derselben mit der Zusammensetzung erheblich kleiner als bei letzteren ist, woraus man auf eine schwächere zwischenmolekulare Beeinflussung der Moleküle von Aceton und verschiedenen Alkoholen schliessen kann.

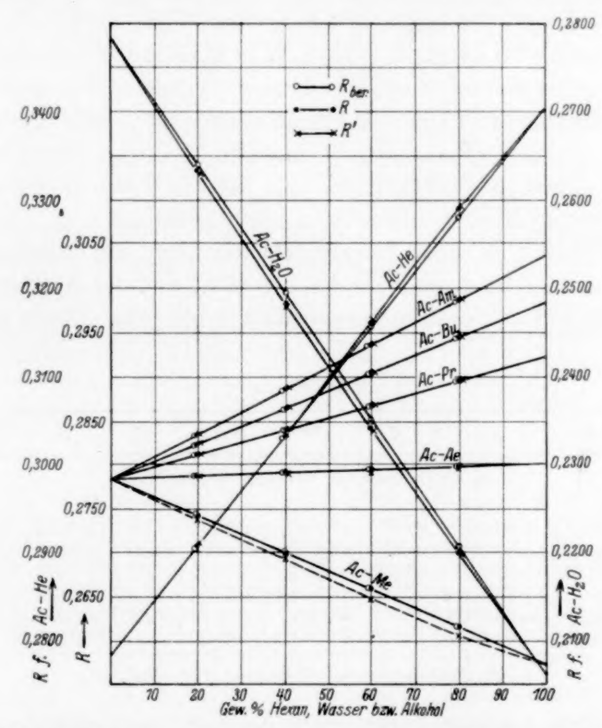


Fig. 3c. Abhängigkeit von R_b, R bzw. R' von der Zusammensetzung bei Gemischen von Aceton und Hexan bzw. Wasser oder Alkohol.

Unter Wirkung von geringen Säuremengen treten bei Aceton—Alkohol-Gemischen immer Änderungen des Brechungsindex und der Dichte auf. Dabei besteht zwischen diesen beiden Änderungen eine strenge Parallelität (Fig. 3b). Während Dichte und Brechungsindex immer grösser werden, zeigt die spezifische Refraktion eine Verkleinerung. Die Änderungen erfolgen also in derselben Richtung wie bei Aceton—Wasser-Gemischen. In der Reihe der

aliphatischen Alkohole sind die Änderungen bei Methanol am grössten und nehmen mit wachsender Kette der Alkohole schnell ab. Die Refraktionsänderung ΔR lässt sich bei Gemischen von Aceton und Alkohol hoher Ordnung schwer erkennen, wenn auch die Brechungsindex- und Dichteänderungen sicher ausserhalb der Fehlergrenze der Messung liegen.

D. Brechungsindex- und Dichteänderungen der Gemische von Cyclohexanon und Hexan bzw. der homologen Reihe der aliphatischen Alkohole.

In Tabelle 4 und Fig. 4a, b sind die in ähnlicher Weise ermittelten Versuchsergebnisse bei Gemischen von Cyclohexanon und Hexan bzw. verschiedenen Alkoholen zusammengestellt. Das System von Cyclohexanon und Hexan ergibt insofern ähnliche Ergebnisse wie das System von Aceton und Hexan, als die optische Eigenschaft durch Zusatz geringer Säuremengen nicht geändert wird. Die spezifische Refraktion ist aber kleiner, als die nach der Mischungsregel berechnete; man kann daher zunächst nicht auf die Aufhebung der Assoziation von Cyclohexanonmolekülen schliessen. Wenn trotzdem

Tabelle 4.

% P_2	n	n'	Δn	d	d'	Δd	R_b	R	R'	ΔR
a) Cyclohexanon—Hexan (*Cy—He*).										
0	1·45174	1·45174	+ 0·00000	0·9470	0·9471	+ 0·0001	—	0·2848	0·2848	— 0·0000
20	1·43627	1·43629	+ 0·00002	0·8849	0·8852	+ 0·0003	0·2960	0·2956	0·2955	— 0·0001
40	1·42269	1·42269	+ 0·00000	0·8292	0·8294	+ 0·0002	0·3072	0·3069	0·3069	— 0·0000
60	1·40994	1·40995	+ 0·00001	0·7789	0·7790	+ 0·0001	0·3183	0·3180	0·3180	— 0·0000
80	1·39856	1·39855	— 0·00001	0·7332	0·7335	+ 0·0003	0·3295	0·3294	0·3293	— 0·0001
100	1·38851	1·38851	— 0·00000	0·6930	0·6930	+ 0·0000	—	0·3407	0·3407	— 0·0000
b) Cyclohexanon—Methanol (*Cy—Me*).										
0	1·45174	1·45174	+ 0·00000	0·9470	0·9471	+ 0·0001	—	0·2848	0·2848	— 0·0000
20	1·42660	1·43241	+ 0·00581	0·9186	0·9327	+ 0·0141	0·2793	0·2793	0·2783	— 0·0010
40	1·40061	1·40976	+ 0·00915	0·8873	0·9099	+ 0·0226	0·2738	0·2735	0·2722	— 0·0013
60	1·37572	1·39446	+ 0·00874	0·8567	0·8773	+ 0·0206	0·2682	0·2676	0·2667	— 0·0009
80	1·35185	1·36738	+ 0·00553	0·8244	0·8375	+ 0·0131	0·2627	0·2622	0·2617	— 0·0005
100	1·32911	1·32911	+ 0·00000	0·7913	0·7914	+ 0·0001	—	0·2672	0·2572	— 0·0000
c) Cyclohexanon—Äthanol (*Cy—Ae*).										
0	1·45174	1·45174	+ 0·00000	0·9470	0·9471	+ 0·0001	—	0·2848	0·2848	— 0·0000
20	1·43148	1·43353	+ 0·00205	0·9127	0·9177	+ 0·0050	0·2839	0·2839	0·2835	— 0·0004
40	1·41292	1·41615	+ 0·00323	0·8804	0·8885	+ 0·0081	0·2830	0·2831	0·2825	— 0·0006
60	1·39512	1·39844	+ 0·00332	0·8499	0·8575	+ 0·0076	0·2820	0·2820	0·2816	— 0,0004
80	1·37776	1·38027	+ 0·00251	0·8193	0·8252	+ 0·0059	0·2811	0·2812	0·2808	— 0·0004
100	1·36184	1·36184	+ 0·00000	0·7909	0·7909	+ 0·0000	—	0·2802	0·2802	— 0·0000

Tabelle 4 (Fortsetzung).

% P_2	n	n'	Δn	d'	d'	Δd	R_b	R	R'	ΔR
d) Cyclohexanon—Propanol (*Cy—Pr*).										
0	1·45172	1·45173	+0·00001	0·9470	0·9471	+ 0·0001	—	0·2848	0·2848	— 0·0000
20	1·43702	1·43843	+0·00141	0·9154	0·9189	+ 0·0035	0·2863	0·2862	0·2859	— 0·0003
40	1·42347	1·42584	+0·00237	0·8855	0·8912	+ 0·0057	0·2878	0·2878	0·2874	— 0·0004
60	1·41066	1·41328	+0·00262	0·8575	0·8632	+ 0·0057	0·2893	0·2893	0·2890	— 0·0003
80	1·39860	1·40085	+0·00225	0·8304	0·8360	+ 0·0056	0·2908	0·2908	0·2904	— 0·0004
100	1·38642	1·38642	+0·00000	0·8041	0·8040	+ 0·0001	—	0·2923	0·2923	— 0·0000
e) Cyclohexanon—*n*-Butanol (*Cy—Bu*).										
0	1·45174	1·45174	+0·00000	0·9471	0·9471	+ 0·0000	—	0·2848	0·2848	— 0·0000
20	1·44069	1·44198	+0·00129	0·9185	0·9214	+ 0·0029	0·2875	0·2874	0·2872	— 0·0002
40	1·42970	1·43190	+0·00220	0·8899	0·8957	+ 0·0058	0·2902	0·2901	0·2896	— 0·0005
60	1·41912	1·42159	+0·00247	0·8623	0·8679	+ 0·0056	0·2929	0·2929	0·2925	— 0·0004
80	1·40917	1·41112	+0·00195	0·8365	0·8408	+ 0·0043	0·2956	0·2956	0·2953	— 0·0003
100	1·39965	1·39965	+0·00000	0·8118	0·8118	+ 0·0000	—	0·2983	0·2983	— 0·0000
f) Cyclohexanon—Isoamylalkohol (*Cy—Am*).										
0	1·45173	1·45174	+0·00001	0·9470	0·9470	+ 0·0000	—	0·2848	0·2848	— 0·0000
20	1·44223	1·44337	+0·00114	0·9177	0·9205	+ 0·0028	0·2886	0·2886	0·2883	— 0·0003
40	1·43324	1·43530	+0·00206	0·8899	0·8946	+ 0·0047	0·2923	0·2922	0·2918	— 0·0004
60	1·42446	1·42686	+0·00240	0·8627	0·8682	+ 0·0055	0·2961	0·2961	0·2957	— 0·0004
80	1·41599	1·41797	+0·00198	0·8366	0·8414	+ 0·0048	0·2998	0·2999	0·2995	— 0·0004
100	1·40770	1·40770	+0·00000	0·8119	0·8119	+ 0·0000	—	0·3036	0·3026	— 0·0000

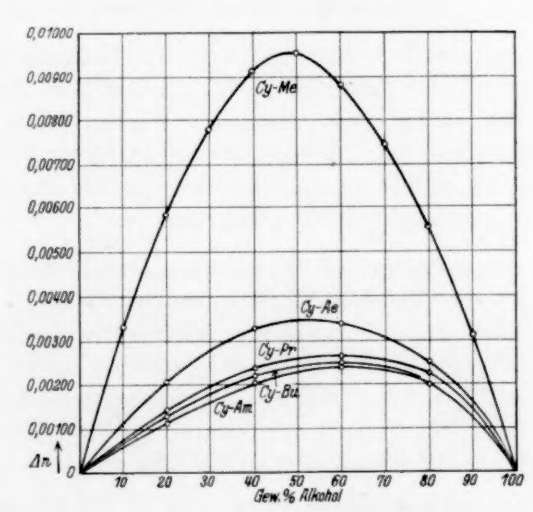


Fig. 4a. Abhängigkeit von Δn von der Zusammensetzung bei Gemischen von Cyclohexanon und Alkoholen.

die Entassoziation der Moleküle in Lösung in Hexan auf Grund der Dipolmomentsmessung festgestellt werden kann[1]), dürfte die Verkleinerung der Refraktion auf andere Umstände, z. B. auf die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle von Cyclohexanon und Hexan zurückgeführt werden.

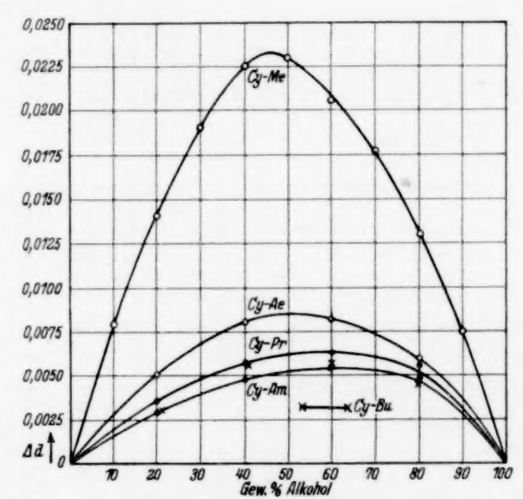


Fig. 4b. Abhängigkeit von Δd von der Zusammensetzung bei Gemischen von Cyclohexanon und Alkoholen.

Die Verhältnisse bei Gemischen von Cyclohexanon und Alkohol sind dieselben wie bei Gemischen von Aceton und Alkohol. Die Änderungen der Dichte usw. unter der Wirkung von Säure sind aber bei ersteren wesentlich grösser als bei letzteren; bei Gemischen von Cyclohexanon und Isoamylalkohol liegt die Refraktionsänderung ΔR noch weit ausserhalb der Fehlergrenze.

E. Brechungsindex- und Dichteänderungen der Gemische von verschiedenen Alkylketonen und Methanol.

Um den Einfluss der Konstitution des Ketons auf den betreffenden Effekt weiterhin kennen zu lernen, wurden ausser Aceton Methyläthylketon, Methylpropylketon und Diäthylketon herangezogen. Aus Tabelle 5 und Fig. 5 stellt sich heraus, dass bei allen diesen Ketonen im Gemisch mit Methanol ähnliche Änderungen des Brechungs-

[1]) Wolf, K. L., Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 137. Donle, H. L. und Volkert, G., Z. physik. Chem. (B) **8** (1930) 60.

Tabelle 5.

% P_2	n	n'	Δn	d	d'	Δd	R_b	R	R'	ΔR
a) Aceton—Methanol (vgl. Tabelle 3, b).										
b) Methyläthylketon—Methanol (*MeAeK—Me*).										
0	1·37961	1·37961	+0·00000	0·8053	0·8054	+0·0001	—	0·2873	0·2873	—0·0000
20	1·37087	1·37203	+0·00116	0·8054	0·8085	+0·0031	0·2813	0·2814	0·2811	—0·0003
40	1·36110	1,36307	+0·00197	0·8035	0·8089	+0·0054	0·2753	0·2753	0·2749	—0·0004
60	1·35063	1·35290	+0·00227	0·8003	0·8064	+0·0061	0·2692	0·2692	0·2687	—0·0005
80	1·34001	1·34189	+0·00188	0·7963	0·8015	+0·0052	0·2632	0·2632	0·2628	—0·0004
100	1·32911	1·32911	+0·00000	0·7913	0·7914	+0·0001	—	0·2572	0·2572	—0·0000
c) Methylpropylketon—Methanol (*MePrK—Me*).										
0	1·39389	1·39389	+0·00000	0·8090	0·8090	+0·0000	—	0·2956	0·2956	—0·0000
20	1·38196	1·38283	+0·00087	0·8077	0·8096	+0·0019	0·2879	0·2880	0·2879	—0·0001
40	1·36929	1·37075	+0·00146	0·8048	0·8081	+0·0033	0·2802	0·2804	0·2803	—0·0001
60	1·35638	1·35792	+0·00154	0·8009	0·8049	+0·0040	0·2726	0·2729	0·2727	—0·0002
80	1·34291	1·34415	+0·00124	0·7967	0·8001	+0·0034	0·2649	0·2650	0·2648	—0·0002
100	1·32911	1·32911	+0·00000	0·7913	0·7914	+0·0001	—	0·2572	0·2572	—0·0000
d) Diäthylketon—Methanol (*AeAeK—Me*).										
0	1·39280	1·39280	+0·00000	0·8141	0·8141	+0·0000	—	0·2929	0·2929	—0·0000
20	1·38079	1·38146	+0·00067	0·8118	0·8134	+0·0016	0·2858	0·2858	0·2857	—0·0001
40	1·36818	1·36922	+0·00104	0·8077	0·8100	+0·0023	0·2786	0·2787	0·2786	—0·0001
60	1·35535	1·35651	+0·00118	0·8030	0·8052	+0·0022	0·2715	0·2716	0·2716	—0·0000
80	1·34223	1·34316	+0·00093	0·7976	0·7999	+0·0023	0·2643	0·2643	0·2642	—0·0001
100	1·32911	1·32911	+0·00000	0·7913	0·7914	+0·0001	—	0·2572	0·2572	—0·0000

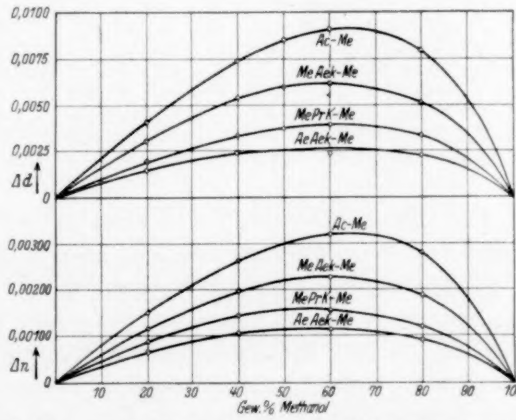


Fig. 5. Abhängigkeit von Δd bzw. Δn von der Zusammensetzung bei Gemischen von Methanol mit Aceton bzw. Methyläthylketon, Methylpropylketon oder Diäthylketon.

index usw. auftreten. Man sieht ferner, dass die Änderungen bei Gemischen von Aceton und Methanol am grössten sind und dass sie mit wachsender Kette der Ketone schnell abnehmen.

F. Temperaturabhängigkeit der Brechungsindex- und Dichteänderungen bei Gemischen von Aceton und Methanol.

Die Beeinflussung der optischen Eigenschaft der Gemische von Keton und Alkohol durch geringe Säuremengen ist von der Temperatur abhängig. Aus den Ergebnissen in Tabelle 6 und Fig. 6 geht hervor, dass die Brechungsänderungen mit steigender Temperatur abnehmen. Die gegenseitige Wirkung der Moleküle von Keton und Alkohol wird also bei tieferer Temperatur grösser.

Tabelle 6. Temperaturabhängigkeit von Δn, Δd bzw. ΔR bei Gemischen von Aceton—Methanol.

% P_2	n	n'	Δn	d	d'	$d\Delta$	R_b	R	R'	ΔR
				a) Bei 0°.						
0	1·36965	1·36965	+0·00000	0·8150	0·8148	+0·0002	—	0·2772	0·2773	— 0·000
20	1·36477	1·36679	+0·00202	0·8176	0·8232	+0·0056	0·2730	0·2730	0·2725	— 0·000
40	1·35888	1·36218	+0·00330	0·8178	0·8269	+0·0091	0·2689	0·2690	0·2682	— 0·000
60	1·35226	1·35645	+0·00419	0·8164	0·8279	+0·0115	0·2648	0·2650	0·2641	— 0·000
80	1·34491	1·34846	+0·00355	0·8142	0·8243	+0·0101	0·2606	0·2607	0·2599	— 0·000
100	1·33694	1·33694	+0·00000	0·8104	0·8107	+0·0003	—	0·2565	0·2564	— 0·000
				b) Bei 20° (vgl. Tabelle 3, b).						
				c) Bei 40°.						
0	1·34853	1·34853	+0·00000	0·7702	0·7702	+0·0000	—	0·2783	0·2783	— 0·000
20	1·34457	1·34548	+0·00091	0·7738	0·7763	+0·0025	0·2741	0·2741	0·2739	— 0·000
40	1·33964	1·34152	+0·00188	0·7759	0·7809	+0·0050	0·2698	0·2698	0·2694	— 0·000
60	1·33397	1·33652	+0·00255	0·7767	0·7832	+0·0065	0·2655	0·2655	0·2650	— 0·000
80	1·32774	1·32976	+0·00202	0·7758	0·7816	+0·0058	0·2613	0·2614	0·2609	— 0·000
100	1·32044	1·32044	+0·00000	0·7736	0·7738	+0·0002	—	0·2569	0·2568	— 0·000

Tabelle 7 gibt zusammenfassend die oben erhaltenen Ergebnisse für die grösste Änderung von Δn, Δd, $R-R_b$, $R'-R_b$ bzw. von ΔR. Da die Änderungen von ΔR meistens so klein sind, dass sich die ΔR_{max} entsprechende Zusammensetzung sehr ungenau ermitteln lässt, geben wir nur die Zusammensetzung für Δn_{max} und Δd_{max} an. Aus Tabelle 7 ersieht man, dass sich die grössten Änderungen bei allen untersuchten Systemen in den Bereichen der Zusammensetzung von 60 bis 80 Molproz. Alkohol befinden, und zwar annähernd im Verhältnis von 2 Molekülen Alkohol zu 1 Molekül Keton.

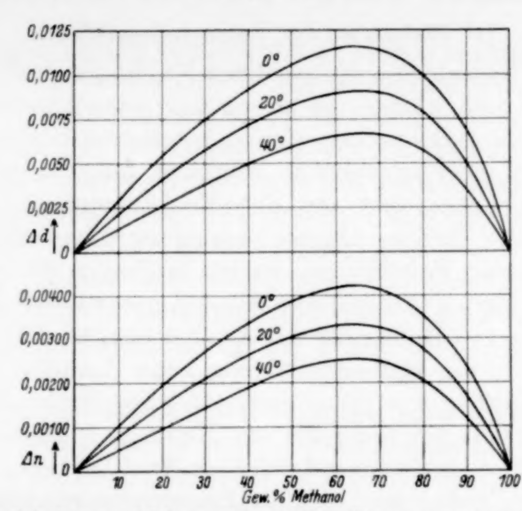


Fig. 6. Abhängigkeit von Δd bzw. Δn von der Zusammensetzung bei Gemischen von Aceton und Methanol bei 0°, 20° und 40°.

Tabelle 7.
Grösste Änderungen von n, d bzw. R bei verschiedenen Gemischen.

Gemische	Δn_{max}	% C	Δd_{max}	% C	$(R-R_b)_{max}$	$(R'-R_b)_{max}$	ΔR_{max}
Aceton—Hexan	+ 0·00002	—	+ 0·0002	—	+ 0·0005	+ 0·0005	— 0·0001
Aceton—Wasser	+ 0·00002	—	+ 0·0003	—	— 0·0011	— 0·0011	— 0·0001
Aceton—Methanol	+ 0·00325	78	+ 0·0092	78	— 0·0003	— 0·0010	— 0·0007
Aceton—Äthanol	+ 0·00070	75	+ 0·0022	75	+ 0·0001	— 0·0002	— 0·0003
Aceton—Propanol	+ 0·00062	74	+ 0·0017	69	+ 0·0002	— 0·0001	— 0·0002
Aceton—*n*-Butanol	+ 0·00045	70	+ 0·0013	65	+ 0·0002	— 0·0000	— 0·0002
Aceton—Isoamylalkohol	+ 0·00040	66	+ 0·0008	61	+ 0·0001	— 0·0000	— 0·0001
Cyclohexanon—Hexan	+ 0·00002	—	+ 0·0003	—	— 0·0004	— 0·0005	— 0·0001
Cyclohexanon—Methanol	+ 0·00950	74	+ 0·0235	73	— 0·0006	— 0·0016	— 0·0013
Cyclohexanon—Äthanol	+ 0·00339	71	+ 0·0084	70	+ 0·0001	— 0·0005	— 0·0006
Cyclohexanon—Propanol	+ 0·00263	69	+ 0·0063	68	— 0·0001	— 0·0004	— 0·0004
Cyclohexanon—*n*-Butanol	+ 0·00247	67	+ 0·0058	67	— 0·0001	— 0·0006	— 0·0005
Cyclohexanon—Isoamylalkohol	+ 0·00240	63	+ 0·0055	63	— 0·0001	— 0·0005	— 0·0004
Aceton—Methanol	+ 0·00325	78	+ 0·0092	78	— 0·0003	— 0·0010	— 0·0007
Methyläthylketon—Methanol	+ 0·00227	77	+ 0·0061	77	+ 0·0001	— 0·0005	— 0·0005
Methylpropylketon—Methanol	+ 0·00156	77	+ 0·0040	80	+ 0·0002	— 0·0001	— 0·0002
Diäthylketon—Methanol	+ 0·00118	77	+ 0·0026	80	+ 0·0001	— 0·0001	— 0·0001

% C bedeutet Molenbruch des Alkohols im Gemisch.

III. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Bei der Betrachtung der gezeigten Erscheinung erhebt sich die Frage, ob es sich hierbei um durch VAN DER WAALSsche Kräfte bedingte Dipolanlagerung (Assoziation oder Solvatation) handelt oder um Vorgänge einer organischen Reaktion, bei der neue Valenzbindungen entstehen, oder um Keto-Enol-Desmotropie bei Ketonmolekülen. Als Keton—Alkohol-Verbindung käme zunächst eine Halbacetalbildung zwischen den beiden in Frage. Da aber das unsubstituierte Keton (Aceton) mit Alkohol nachweislich keine merklichen Mengen von Halbacetal mit Alkohol bzw. Hydrat mit Wasser bildet[1]), dürfte die Halbacetalbildung keine Ursache sein für die unter der Wirkung von Säure hervortretende Änderung der optischen Eigenschaft der Gemische von Keton und Alkohol. Ebensowenig kann diese Erscheinung durch Keto-Enol-Desmotropie gedeutet werden[2]). Schliesslich lässt sich der Untersuchungsbefund durch die Annahme erklären, dass die elektrostatische, zwischenmolekulare Kraftwirkung zwischen den Molekülen von Keton und Alkohol unter der katalytischen Wirkung von Wasserstoffionen charakteristisch geändert wird.

Aus den Messungen von Molekularpolarisation und Ultraviolettabsorption ist schon geschlossen worden[3]), dass die zwischenmolekulare Wirkung der flüssigen Ketone bzw. Alkohole trotz der gleichen Grösse des Dipolmoments in freien Molekülen mit wachsender Grösse des Moleküls schwächer wird. Der Assoziationsgrad nimmt also mit der Anhäufung von Alkyl in der Nachbarschaft des Carbonyls bzw.

[1]) HEROLD, W. und WOLF, K. L., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 165. HEROLD, W., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 265. [2]) Einen Beweis gegen die Verschiebung des Keto-Enol-Gleichgewichtes als Ursache für die Brechungsänderung bietet die reine Berechnung der Molekularrefraktion, die man oft für die Feststellung der beiden Isomeren heranzieht. Für Aceton, in dem bisher keine Spur von Enol nachgewiesen werden konnte, ist die beobachtete Molekularrefraktion ($M_D = 16{\cdot}15$) fast identisch mit der aus Atomäquivalenten berechneten ($M_D = 16{\cdot}07$), während dieselbe in Enolform zu $M_D = 17{\cdot}11$ berechnet wird. Wenn die Verschiebung des Keto-Enol-Gleichgewichtes wirklich zugunsten der Enolform vorkäme, so müsste die Molekularrefraktion dementsprechend grösser werden. Die tatsächlich beobachtete Änderung der Refraktion erfolgt aber in der umgekehrten Richtung, und zwar wird die Refraktion kleiner. Vgl. auch die nächste Abhandlung über die Bromierung von Aceton. [3]) WOLF, K. L., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 39. HEROLD, W. und WOLF, K. L., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 165. BRIEGLEB, G., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 97. WILLIAMS, J. W., Physik. Z. **29** (1928) 205. WOLF, K. L. und GROSS, W. L., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 305.

des Hydroxyls ab; das vom Dipol herrührende elektrische Feld wird durch Alkylreste abgeschirmt. Aus der Verschiebung der Ultraviolettabsorptionsbande der Ketone in Gemischen mit Wasser bzw. Alkohol lässt sich eine Aussage machen über den Einfluss der Abschirmung der polaren Gruppe durch die Kohlenwasserstoffreste der betreffenden Moleküle auf den Grad der Wirkung bei der Bildung von Keton—Wasser bzw. Keton—Alkohol-Komplexen. Mit wachsender Kette der Ketone bzw. der Alkohole, d. h. mit der Vergrösserung der Abschirmung der Carbonylgruppe bzw. der Hydroxylgruppe wird die gegenseitige Beeinflussung der beiden Moleküle auch wieder kleiner[1]).

Aus den vergleichenden Betrachtungen dieser aus den Messungen von Molekularpolarisation und Ultraviolettabsorption gezogenen Schlüsse mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung ergibt sich, dass zwischen den beiden eine Parallelität besteht. Die Zusammenhänge des Brechungsindex und der Dichte mit der Zusammensetzung der Gemische von Keton und Alkohol ohne Säurezugabe liegen in der Richtung, dass die Refraktion R kleiner ist als die berechnete R_b, wie es ja bei der Bildung von Keton—Alkohol- bzw. Keton—Wasser-Komplexen zu erwarten ist. Die Abweichung der Refraktion R von der berechneten R_b nimmt in der Reihenfolge von H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH usw. einerseits und in der Reihenfolge von CH_3COCH_3, $CH_3COC_2H_5$ usw. andererseits mehr und mehr ab. In derselben Reihenfolge erfolgen auch die Änderungen des Brechungsindex, der Dichte und der Refraktion unter der Wirkung von Wasserstoffionen. Bei Verwendung eines Katalysators wird also eine Deformation der reagierenden Gruppe bewirkt, so dass die wegen der starken Abschirmung der polaren Gruppe sonst zurückbleibenden zwischenmolekularen Kräfte erst zutage kommen können. Die Verschiebung des Gleichgewichtes der Komplexbildung kann natürlich von der Struktur der betreffenden Moleküle abhängen; sie wird in obigen Reihenfolgen kleiner. Die Ergebnisse weisen ferner darauf hin, dass das unsymmetrisch gebaute Molekül von Methylpropylketon einen geringeren Einfluss der Abschirmung zeigt, als das höher symmetrische Molekül von Diäthylketon[2]).

---

[1]) Rice, F. O., J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 727. Scheibe, G., Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 586; **59** (1926) 1321 1617; **60** (1927) 1407. Wolf, K. L., loc. cit. Vgl. auch Meerwein, H. und Burneleit, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1840.

[2]) Vgl. Herold, W. und Wolf, K. L., loc. cit. Herold, W., loc. cit.

In dieser Hinsicht nimmt das Wasser eine Sonderstellung ein. Die Bildung des Aceton—Wasser-Komplexes wäre dabei so zu denken, dass die beiden Moleküle wegen der weniger abgeschirmten Hydroxylgruppe im Wassermolekül bereits beim Zusammenbringen sich stark aneinander zusammenlagern, so dass das Gleichgewicht der Komplexbildung unter der Wirkung von Wasserstoffionen keine Änderung erfährt. Bemerkenswert ist, dass der Grad der Komplexbildung auch noch den der am stärksten katalysierten Komplexbildung von Aceton—Methanol übertrifft. Der durch Katalyse gebildete Komplex von Aceton—Methanol wird leicht mit Wasser zugunsten der Bildung von Aceton—Wasser- und Methanol—Wasser-Komplexen zersetzt (vgl. S. 207).

Die Temperaturabhängigkeit der betreffenden Erscheinung spricht dafür, dass die Änderungen der optischen Eigenschaft durch die Verschiebung des Gleichgewichtes von Komplexbildung zwischen den Keton- und Alkoholmolekülen bedingt ist. Das Gleichgewicht wird also mit abnehmender Temperatur zugunsten der Komplexbildung verschoben, wie es bei der Dipolanlagerung zu erwarten ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der aus den Messungen von Molekularpolarisation und Ultraviolettabsorption gefolgerte Einfluss der Abschirmung der polaren Carbonyl- bzw. Hydroxylgruppe durch indifferente Alkylreste auch bei der im vorliegenden untersuchten, von der katalytischen Wirkung von Wasserstoffionen herrührenden Änderung der zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Keton- und Alkoholmolekülen nachzuweisen ist.

Diese Feststellung führt vielleicht zu einem wichtigen Aufschluss über die Natur der zwischenmolekularen Kräfte bei Flüssigkeitsgemischen von Carbonyl- und Hydroxylgruppen enthaltenden organischen Substanzen.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der Bestimmung von Brechungsindex und Dichte wurde das Auftreten neuer Kräfte beim Lösen von Keton in Alkohol unter der Wirkung von Wasserstoffionen nachgewiesen, die auf die Bildung von Keton—Alkohol-Komplexen im Sinne der Komplexbildung von Aceton—Wasser zurückgeführt wurde.

Die Bildung des Aceton—Methanol-Komplexes erfolgt bereits bei Anwesenheit sehr geringer Mengen von Mineralsäure, z. B. 0·000055

±0·000005 Mol Säure je 1000 g Flüssigkeitsgemisch von 40 Gewichtsproz. Aceton und 60 Gewichtsproz. Methanol.

Bei Gemischen von Keton und Alkohol wird das Gleichgewicht der Komplexbildung von Keton—Alkohol unter der Wirkung von Säure zugunsten der Komplexbildung verschoben, während bei Gemischen von Aceton und Wasser, in denen schon bei Abwesenheit von Säure die Aceton—Wasser-Komplexe überwiegend gebildet werden, der Zustand durch Säurezusatz keine Änderung erfährt.

Der Einfluss der Abschirmung der polaren Carbonylgruppe im Ketonmolekül und der polaren Hydroxylgruppe im Alkoholmolekül auf die Komplexbildung wurde bei Gemischen von Aceton bzw. Cyclohexanon und der homologen Reihe aliphatischer Alkohole sowie bei Gemischen von verschiedenen Alkylketonen und Methanol festgestellt.

Über die Einwirkung von Brom auf Aceton in Gegenwart von verschiedenen Lösungsmitteln.

Von

T. Tomonari.

(Aus dem Forschungslaboratorium der Kurashiki Kenshoku K. K. Kurashiki, Japan.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 1. 36.)

Es wird gezeigt, dass die Komplexassoziate zwischen Aceton und Wasser bzw. Alkoholen die Bromierungsreaktion des Acetons hemmen.

I. Einleitung.

Es ist bekannt, dass Keton mit Alkohol infolge der Dipolanlagerung einen Solvatationskomplex bildet und dadurch eine am Keton sich abspielende Reaktion durch Lösungsmittel beeinflusst wird. Nach MEERWEIN und BURNELEIT[1]) wird die Reaktion bei der Einwirkung von Diazomethan auf Aceton durch geringe Zusätze von Wasser bzw. Alkohol leicht eingeleitet, was dadurch gedeutet wird, dass Aceton und Wasser bzw. Alkohol infolge der Bildung von einem Komplex grösseren Momentes die im reinen, assoziierten Keton nicht oder unendlich langsam verlaufende Reaktion ermöglichen oder beschleunigen. Die Wirkung ist bei Wasser am stärksten und nimmt mit wachsender Kette der Alkohole ab, wie es auf Grund der durch die CH_3- bzw. C_2H_5-Gruppe bedingten stärkeren Abschirmung der polaren Gruppe bei der Komplexbildung zu erwarten ist. Im folgenden wird der Einfluss vom Lösungsmittel bei der Einwirkung von Brom auf Aceton untersucht.

II. Versuchsergebnisse.

A. Refraktometrische Verfolgung der Bromierung von Aceton im Gemisch mit Methanol.

Da nach einer früheren Untersuchung[2]) Brechungsindex und Dichte der Flüssigkeitsgemische von Keton und Alkohol durch geringe Säuremengen charakteristisch beeinflusst werden, wurden zunächst die Brechungsänderungen der Gemische von 40 Gewichtsproz.

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1840. [2]) TOMONARI, T., Z. angew. Chem. **46** (1933) 269.

Aceton und 60 Gewichtsproz. Methanol beim Zusatz von Brom untersucht. Aus Fig. 1 geht hervor, dass die Abhängigkeit der Brechungsindexänderung (Δn) von der Bromkonzentration (c), wie beim Zusatz von anderen Mineralsäuren durch folgende einfache Beziehung ausgedrückt wird: $\Delta n = \Delta n_0 + \operatorname{tg} \alpha \cdot c$. Die Werte von Δn_0 und die Krümmungskonzentration c_k sind identisch mit den für Säuren ($\Delta n_0 = 0{\cdot}00325$, $c_k = 0{\cdot}0000275$ Mol Br_2 je 1000 g Gemisch, das ist 0·000055 Mol Bromwasserstoff je 1000 g Gemisch). Auf Grund dieser Beobachtung kann man folgern, dass Brom in der Acetonlösung bei sehr geringer Konzentration als Bromwasserstoff vorliegt. Bei der Einwirkung von Brom werden daher zunächst infolge der katalytischen Wirkung von Bromwasserstoff Assoziationskomplexe von Aceton—Methanol gebildet, so dass erst bei hoher Bromkonzentration die Umsetzung von Aceton erfolgt.

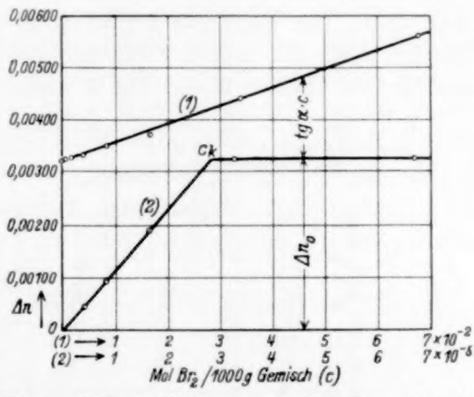


Fig. 1. Abhängigkeit von Δn bei einem Gemisch aus 40 Gewichtsproz. Aceton und 60 Gewichtsproz. Methanol von der Bromkonzentration.

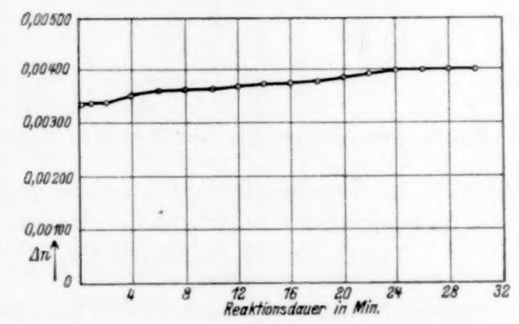


Fig. 2. Δn eines Gemisches aus 40 Gewichtsproz. Aceton und 60 Gewichtsproz. Methanol nach Zugabe von 5 g Brom auf 100 g Gemisch in Abhängigkeit von der Zeit. 16° C.

Aus der kinetischen Verfolgung der Einwirkung von Brom auf Aceton ebenfalls im Gemisch mit Methanol geht wiederum hervor, dass die charakteristische Beeinflussung der Brechung schon in den ersten Minuten der Einwirkung auftritt (Fig. 2). An der mit zunehmender Reaktionsdauer beobachteten, zusätzlichen Brechungsänderung müssen sich dann die Verschiebung des Keto-Enol-Gleichgewichtes und die dabei gebildeten Reaktionsprodukte beteiligen. Da aber die zusätzliche Brechungsänderung auch beim Eintreten der Entfärbung der Lösung nicht groß ist, lässt die refraktometrische Messung keine sichere Beurteilung über den Reaktionsmechanismus zu.

B. Beeinflussung der Bromierungsgeschwindigkeit von Aceton durch verschiedene Lösungsmittel.

Es kam 1·5 g (0·00938 Mol Br_2) auf 100 g Gemisch von 40 Gewichtsproz. Aceton und 60 Gewichtsproz. Wasser, Methanol, Äthanol bzw. Isoamylalkohol bei 0° zur Einwirkung. Wir untersuchten auch reines Aceton und Gemische von Aceton und Hexan bzw. Schwefelkohlenstoff. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde wie üblich durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. Natriumthiosulfat bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Fig. 3 wiedergegeben.

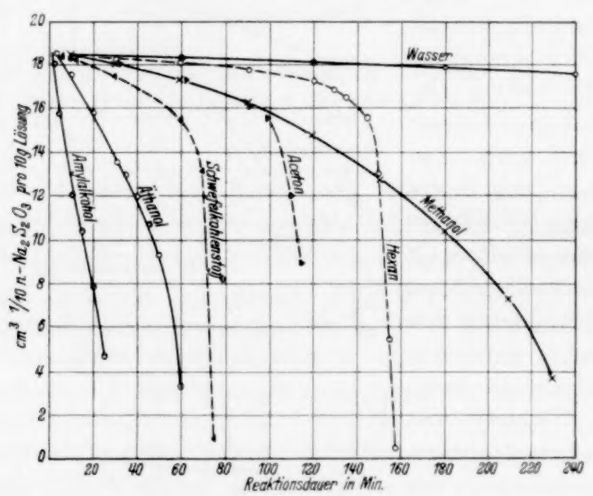


Fig. 3. Bromierungsdauer von Aceton in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

Tabelle 1. Einwirkung von 1·5 g Brom auf 40 g Aceton und 60 g Lösungsmittel bei 0°. Min. = Reaktionsdauer in Minuten. cm³ = cm³ $^1/_{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ pro 10 g Lösung.

Wasser		Methanol		Äthanol		Amylalkohol		Hexan		Schwefelkohlenstoff		Aceton	
Min.	cm³	Min.	cm³	Min.	cm³	Min.	cm³	Min.	cm³	Min.	cm³	Min.	cm³
5	18·4	2	18·5	2	18·6	2	18·1	5	18·7	5	18·6	2	18·3
60	18·4	10	18·5	10	17·5	5	15·8	30	18·4	10	18·4	10	18·2
120	18·2	30	18·1	20	15·8	10	12·1	60	18·2	30	17·5	30	18·2
300	17·4	60	17·3	30	13·6	15	10·5	120	17·3	60	15·6	60	17·3
1200	14·8	90	16·3	35	13·0	20	7·9	130	16·9	70	13·2	90	16·2
1500	13·6	120	14·8	40	12·0	25	4·8	135	16·5	75	0·9	100	15·6
1800	12·4	150	12·8	45	10·8			140	15·6			110	12·0
2400	8·8	180	10·5	50	9·3			150	13·0			115	8·9
2700	6·1	210	7·3	60	3·3			155	5·5				
3000	2·8	230	3·7					158	0·5				

In Übereinstimmung mit der Untersuchung von J. COHEN[1]) wirkt Wasser sehr stark hemmend auf die Bromierung. Alkohole wirken in gleichem Sinne, wobei die Reaktion allerdings in der Reihenfolge von H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH usw. stärker beschleunigt wird. In Gemischen mit Hexan bzw. Schwefelkohlenstoff verläuft die Reaktion verhältnismässig langsam.

Setzt man den Gemischen einen Katalysator zu, so beobachtet man ganz andere Reaktionsverhältnisse. Als Katalysator verwendeten wir ein bei der Einwirkung von Brom auf reines Aceton sich ergebendes Reaktionsprodukt[2]): 2·4 g Brom wurde auf 100 g Aceton zugegeben, das so erhaltene Reaktionsprodukt enthält theoretisch 0·0073 Mol Bromwasserstoff und ebensoviel Mol Monobromaceton je 1000 g Lösung. 10 g so frisch hergestellte, auf 0° gekühlte

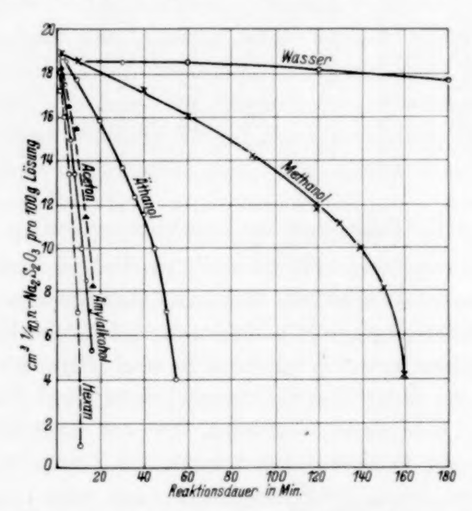


Fig. 4. Bromierungsdauer von Aceton in verschiedenen Lösungsmitteln bei Gegenwart eines Katalysators.

Lösung und 1·5 g Brom (0·00938 Mol Br_2) wurden gleichzeitig in das Gemisch von 30 g Aceton und 60 g Hexan, Wasser bzw. Alkohol bei 0° eingetragen. Die Bromtitrierung erfolgte wie oben. Nach den Ergebnissen in Tabelle 2 und Fig. 4 wird die Reaktionsgeschwindigkeit

---

[1]) COHEN, J., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 2827. [2]) Eine wässerige Säurelösung darf man nicht anwenden, weil Wasser selbst einen grossen Einfluss auf die Bromierungsgeschwindigkeit hat.

bei Gemischen von Aceton und Hexan oder bei reinem Aceton erheblich beschleunigt, während sie bei Gemischen von Aceton und Wasser bzw. Alkohol unwesentlich beeinflusst wird.

Tabelle 2. Einwirkung von 1·5 g Brom auf 30 g Aceton bei Gegenwart von 60 g Lösungsmittel und 10 g Katalysator bei 0°.

Min. = Reaktionsdauer in Minuten.

cm³ = cm³ $^1/_{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ pro 10 g Lösung.

Wasser		Methanol		Äthanol		Amyl-alkohol		Hexan		Aceton	
Min.	cm³	Min.	cm³	Min.	cm³	Min.	cm³	Min.	cm³	Min.	cm³
5	18·6	2	18·9	2	18·8	2	18·4	2	18·4	2	18·3
60	18·5	10	18·6	10	17·8	4	16·0	4	17·2	4	17·5
120	18·2	20	18·1	20	15·8	6	15·0	6	13·4	6	16·4
300	17·2	40	17·3	30	13·6	8	13·4	10	7·0	10	15·5
1200	14·0	60	16·0	35	12·4	10	11·5	11	1·0	14	11·4
1500	12·8	90	14·2	40	11·6	12	10·0			16	8·2
1800	11·2	120	11·8	45	10·0	14	8·6				
2400	5·6	130	11·2	50	7·0	16	5·3				
2700	2·0	140	10·0	55	4·0						
		160	4·2								

III. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Bromierung des Acetons stellt ein Beispiel dar für die Fähigkeit des Acetons, tautomer im Sinne der Enolform zu reagieren. Es tritt bei der Einwirkung von Brom zunächst die Enolisierung des Acetons relativ langsam auf, während die nachfolgenden Umsetzungen: Bromaddition an die $-C=C$-Doppelbindung und Bromwasserstoffabspaltung sich sehr rasch abspielen. Die die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Reaktion ist danach die Enolisierung, die durch Wasserstoffionen stark katalysiert und auch vom Lösungsmittel beeinflusst wird[1]).

Aus den vorliegenden Ergebnissen lassen sich zwei Gruppen bezüglich der Beeinflussung der Bromierungsgeschwindigkeit durch Lösungsmittel voneinander unterscheiden. Die eine ist die bei Gemischen von Aceton und Hexan bzw. Schwefelkohlenstoff und bei

[1]) Lapworth, J. chem. Soc. London **85** (1904) 1830; **93** (1906) 2163; **95** (1908) 2187. Dawson und Leslie, J. chem. Soc. London **96** (1909) 1860. Dawson und Wheatley, J. chem. Soc. London **97** (1910) 2048. Rice und Kilpatrik, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 1401. Rice und Freyling, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 379. Cohen, J., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 2827.

reinem Aceton. Man beobachtet hier am Anfang der Reaktion eine recht langsam verlaufende Geschwindigkeit. Nach einer bestimmten Reaktionsdauer, und zwar nach dem Entstehen genügender Mengen von Katalysator (Bromwasserstoff), tritt die Reaktion sehr rasch ein (autokatalytische Reaktion). Durch vorherige Zusätze von Katalysator wird die Reaktion erwartungsgemäss erheblich beschleunigt. Während die Reaktion bei Gemischen mit Hexan noch langsamer als bei reinem Aceton erfolgt, wird das Verhältnis nach Zusatz von Katalysator umgekehrt. Dies wäre so zu denken, dass bei ersteren die die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Enolisierung des Acetons durch Hexan infolge der Herabsetzung der Ionisierung der Lösung verzögert wird. Bei Anwesenheit genügender Mengen von Wasserstoffionen wird aber die Reaktion bei den entassoziierten Acetonmolekülen in Hexanlösung grösser.

In Gemischen von Aceton und Wasser bzw. Alkohol muss bereits bei Beginn der Reaktion ziemlich viel Bromwasserstoff vorhanden sein, so dass die Enolisierung des Acetons gewissermassen begünstigt werden kann. So beobachtet man hier steiler abfallende Geschwindigkeitskurven. Der Umsatz erfolgt aber nach fortgeschrittener Reaktion zunehmend langsam und dann in der Reihenfolge von Wasser, Methanol, Äthanol usw. schneller. Diese Reihenfolge entspricht also derselben Wirksamkeit von Wasser bzw. Alkohol bei der Komplexbildung mit Ketonen, die aus den Messungen von Molekularpolarisation und Ultraviolettabsorption der Ketone in Wasser und verschiedenen Alkoholen gefolgert worden ist[1]). Die hier beobachteten Erscheinungen können daher dadurch gedeutet werden, dass die Komplexe von Aceton—Wasser bzw. Aceton—Alkohol auf die Bromierung des Acetons hemmend wirken. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Gleichgewicht der Komplexbildung von Aceton—Alkohol in vorliegendem Falle unter der Wirkung von Wasserstoffionen erheblich zugunsten der Komplexbildung verschoben worden ist[2]). Einen extremen Fall liefert das System von Aceton und Wasser, wobei die stärkste Komplexbildung von Aceton—Wasser die Reaktion im Rahmen der Fig. 3 praktisch abstellt. Im anderen extremen Falle bei Gemischen von Aceton und Amylalkohol kann die Reaktion sehr rasch eintreten, weil dabei die die Enoli-

[1]) Rice, F. O., J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 727. Scheibe, G., Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 586; **59** (1926) 1321, 1617; **60** (1927) 1406. Wolf, K. L., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 39. [2]) Tomonari, T., vorangehende Mitteilung.

sierung hemmende Komplexbildung von Aceton—Amylalkohol sehr schwach ist.

Aus diesen Ergebnissen kann man zusammenfassend folgern, dass bei Gemischen von Aceton und Hexan bzw. Schwefelkohlenstoff oder bei reinem Aceton die Bromierungsreaktion hauptsächlich durch die Katalysatormenge bestimmt ist, während sie bei Gemischen von Aceton und Wasser bzw. Alkohol wesentlich durch Aceton—Wasser- bzw. Aceton—Alkohol-Komplexe beeinflusst wird.

Zusammenfassung.

Der aus den Messungen von Molekularpolarisation und Ultraviolettabsorption gefolgerte Einfluss der Abschirmung der polaren Hydroxylgruppe durch die indifferente Alkylgruppe auf die Komplexbildung von Keton—Wasser bzw. Keton—Alkohol lässt sich auch bei der Einwirkung von Brom auf Aceton nachweisen. Während die Einwirkung von Diazomethan auf Aceton, Wasser oder Alkohol infolge der Komplexbildung auf die Reaktion beschleunigend wirkt, wird die Bromierungsreaktion aus demselben Grunde verlangsamt.

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung LV: Cyclopentylderivate.

Von

K. W. F. Kohlrausch, A. W. Reitz und **W. Stockmair.**

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 3. 36.)

Es werden die Raman-Spektren der Cyclopentylderivate $C_5H_9 \cdot X$ mit $X = OH$, NH_2, CH_3, SH, Cl, Br, J sowie von Cyclopentanon mitgeteilt. Der Einfluss der Substitution auf das Schwingungsspektrum ist bei den Cyclopentylderivaten typisch anders als bei den in Mitteilung 54 besprochenen Cyclohexylderivaten. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die CX-Bindung mit der Ebene des Fünfer-Ringes einen Winkel von ungefähr 55° einschliessen muss (lose Koppelung), während sie beim nicht ebenen Sechser-Ring, speziell bei der „Sesselform", entweder fast in die zur Drehspiegelachse senkrechte „Ringebene" zu liegen kommt (enge Koppelung) oder zu ihr senkrecht steht. Es liegen Anzeichen vor, dass insbesondere bei den Halogenderivaten des Cyclohexans zwei verschiedene Raumformen realisiert sind.

Ausser gelegentlichen Beobachtungen an Cyclopentanol und Methylcyclopentan (Literatur siehe Anhang) sind uns nur die systematischen Untersuchungen von Frl. Gredy[1]) an monosubstituiertem Cyclopentan $C_5H_9 \cdot X$ bekannt; aber auch bei diesen Raman-Versuchen war die Variation des Substituenten X gering, da nur Substanzen mit $X = C \vdots C \cdot R$ und $X = CH_2 \cdot C \vdots C \cdot R$ herangezogen wurden. Im folgenden berichten wir über die Spektren von $C_5H_9 \cdot X$ mit $X = OH$, NH_2, CH_3, SH, Cl, Br, J, sowie von Cyclopentanon; das Spektrum von Cyclopentylcyanid aufzunehmen ist uns wegen der ausserordentlichen Lichtempfindlichkeit dieser Substanz nicht gelungen.

Diese Messungen waren nötig, um den Vergleich mit den Spektren des analog substituierten Cyclohexans, über die wir kürzlich berichteten[2]), durchführen zu können. Ein solcher Vergleich schien uns im Hinblick darauf von Interesse, als es beim ebenen pentagonal symmetrischen Cyclopentan-Ring gleichgültig ist, welches H-Atom

[1]) Gredy, B., Thèses. Paris 1935. [2]) Kohlrausch, K. W. F. und Stockmair, W., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 382.

substituiert wird, während dies beim nicht ebenen Cyclohexan-Ring durchaus nicht mehr der Fall ist. Selbst wenn dieser auch bei einseitiger Belastung des Ringes nur in der sogenannten „Sesselform", die wir für den substituierten Ring zum mindesten sehr wahrschein-

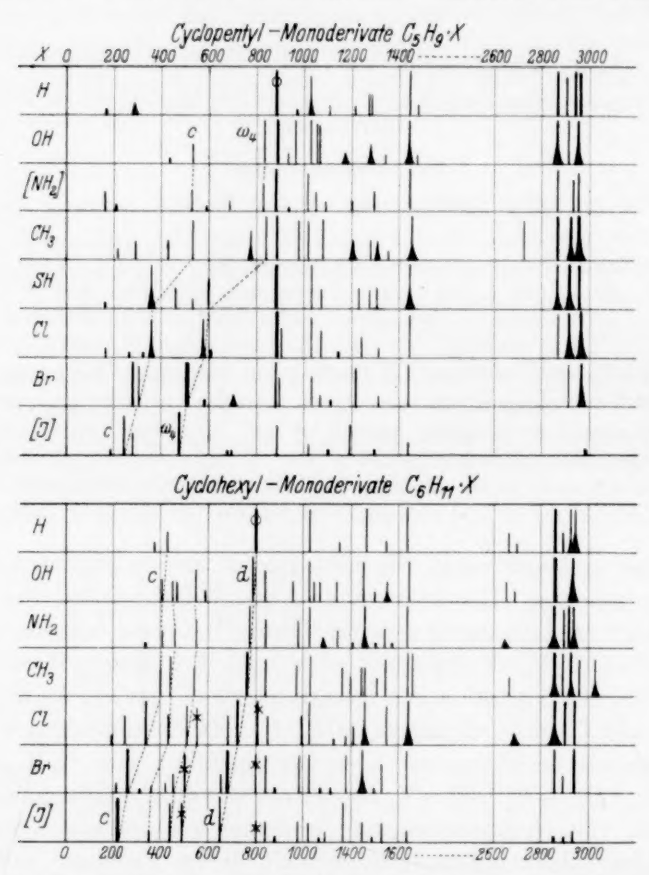


Fig. 1. Die Raman-Spektren von Cyclopentyl- und Cyclohexyl-Monoderivaten.

lich gemacht haben[1]), vorliegt, gibt es doch für jede Methylengruppe zwei verschiedene Sorten von *CH*-Richtungen: Die eine Richtung liegt parallel zur sechszähligen Drehspiegelachse, die andere ist nur um 19° gegen die Spiegelebene geneigt (vgl. in Fig. 4 der zitierten Arbeit *C*-Atom 1, *H*-Atome *b* und *a*). Wird ein *H*-Atom der zweiten

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 229.

Sorte durch X ersetzt, dann entsteht ein sehr flaches Gebilde, bei welchem die CX-Valenzschwingung nahezu in der gleichen Ebene liegt wie die „fast ebenen" Schwingungen des Ringes.

Die obere Hälfte von Fig. 1 enthält die Spektren der Cyclopentyl-, die untere die der Cyclohexyl-Monoderivate; Spektren, bei denen am Beginn der Zeile die Angabe für den Substituenten eingeklammert ist, konnten nur im gefilterten Licht gewonnen werden. Der Vergleich beider Figurenhälften gestattet folgende qualitative Feststellungen:

1. In der oberen Hälfte bewirkt die Substitution unter anderem das Neuauftreten der mit c und ω_4 bezeichneten Linien, ohne dass die Linien des Cyclopentans selbst wesentliche Veränderungen erfahren; insbesondere bleibt die zur Pulsationsschwingung des ebenen Fünfer-Ringes gehörige, durch Ringelung gekennzeichnete und durch ihre Frequenzhöhe, ihre Intensität und ihre hohe Polarisation leicht agnoszierbare[1]) Linie bei 880 cm^{-1} ganz unbeeinflusst. In der unteren Hälfte dagegen wird die Pulsationsfrequenz des Sechser-Ringes bei Substitution nach niedrigeren Werten verschoben. Die Verhältnisse liegen also ähnlich, wie beim Vergleich der Spektren von Abkömmlingen aliphatischer und aromatischer Substanzen. Bei ersteren bleiben die Frequenzen der Kettenschwingungen fast unbeeinflusst und die bei Substitution neu hinzutretenden Linien sind typisch für die Bindung CX[2]); bei letzteren sind es nur einige wenige Schwingungsformen[3]) des Benzol-Ringes, deren Frequenz durch die Substitution nicht geändert wird; die eintretenden Verschiebungen hängen in viel weniger durchsichtiger Weise von den Eigenschaften der CX-Bindung ab[4]). Dieser Unterschied ist im wesentlichen eine Folge der Verschiedenartigkeit der Koppelung zwischen CX-Schwingung und Ketten- bzw. Ringschwingung. Wir glauben daher auch hier schliessen zu dürfen, dass diese Koppelung verschieden und in den Cyclohexylderivaten merklich enger ist als in den Cyclopentylderivaten; wir führen dies darauf zurück, dass der Winkel zwischen CX-Bindung und Figurenebene des Ringes in beiden Fällen verschieden ist, beim Fünfer-Ring 55°, beim Sechser-Ring (Substitution eines „a-Atoms") 19° beträgt.

---

[1]) Vgl. z. B. die Diskussion bei KOHLRAUSCH, K. W. F. und SEKA, R., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936); im Druck. [2]) Vgl. etwa KOHLRAUSCH, K. W. F., Naturwiss. **22** (1934) 161, 181, 196. [3]) Vgl. den Bericht von KOHLRAUSCH, K. W. F., Pyhsik. Z. **37** (1936) 58. [4]) KOHLRAUSCH, K. W. F., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 527.

2. Die Zahl der beobachteten Linien beträgt im Mittel:

Im Frequenzgebiet:	unter 1400 cm⁻¹		unter 900 cm⁻¹	
Für:	$C_5H_9 \cdot X$	$C_6H_{11} \cdot X$	$C_5H_9 \cdot X$	$C_6H_{11} \cdot X$
$X = CH_3, OH, NH_2$	13	14	6	7
$X = Cl, Br, J$	12	18	6	10

Beim Übergang vom substituierten Fünfer- zum Sechser-Ring nimmt also die Linienzahl deutlich zu. Nun sollte sich die Zahl der Ringfrequenzen um höchstens 3 vermehren, da der Sechser-Ring um eine $C \cdot C$-Bindung mehr besitzt. Dieser erwartete Anstieg wird, wie die obigen Zahlen zeigen, für $X = CH_3$, NH_2, OH unter-, für X = Halogen aber merklich überschritten, und zwar hauptsächlich durch das Neuauftreten von Linien im Frequenzbereich unter 900 cm^{-1}.

Man könnte nun meinen, es sei dies auf den bekannten Umstand zurückzuführen, dass Halogensubstitution intensitätsfördernd wirkt und dadurch Linien beobachtbar werden, deren Intensität sonst unter der Beobachtungsschwelle bleibt. Aber es wäre doch sehr merkwürdig, dass dieser Effekt sich nur bei den Cyclohexylderivaten, nicht aber bei den so ähnlichen Cyclopentylderivaten bemerkbar machen solle. Wir glauben daher, dass diese Erklärung nicht hinreicht.

Eine andere Erklärung wäre die, dass die Vermehrung der Linienzahl auf den Umstand zurückzuführen ist, dass sich speziell beim halogenierten Cyclohexan eine zweite Form des Moleküles ausbildet. Insbesondere das Auftreten der mit * bezeichneten Linien, von denen die höhere der Pulsationsfrequenz des Ringes entspricht, die tiefere in jenem Gebiet liegt, in welchem sich auch die CX-Frequenzen des Cyclopentanderivates vorfinden, könnte dafür sprechen, dass es sich um eine Molekülform handelt, bei der die CX-Bindung aus der repräsentativen Ebene der Ringschwingungen herausragt und die Koppelung lose wird (Substitution eines H-Atomes „b").

Vielleicht wird diese Deutung des spektralen Befundes, die derzeit mehr den Charakter einer Problemstellung als den einer Aussage hat, durch die Beispiele von Fig. 2 etwas gestützt. Die Isopropylderivate II können ebenso wie die Cyclopentylderivate I nur eine einzige Raumform annehmen; man sieht, wie weitgehend für beide der spektrale Typus im Frequenzgebiet unter 800, in dem die Frequenzen der Kohlenstoff-Halogenbindung zu suchen sind, übereinstimmt. Es ist nicht plausibel zu machen, geschweige denn zu verstehen, warum in diesem Frequenzgebiet beim Anhängen einer CH_3-Gruppe an das Isopropylderivat (Übergang von II nach IV) sich ein derartiges

Liniengewirr (Vermehrung der Linienzahl von 3 auf 8!) einstellt, wenn man nicht das Vorhandensein mehrerer Molekülformen bei den sekundären Butylderivaten vorsieht. In gleicher Weise scheint uns die analoge Zunahme der Linienzahl beim Übergang von I nach III auf das Vorhandensein von mehr als einer einzigen Molekülform im halogenierten Cyclohexan hinzuweisen. Während es beim Butylderivat nur die sogenannte „freie Drehbarkeit" sein kann, die die

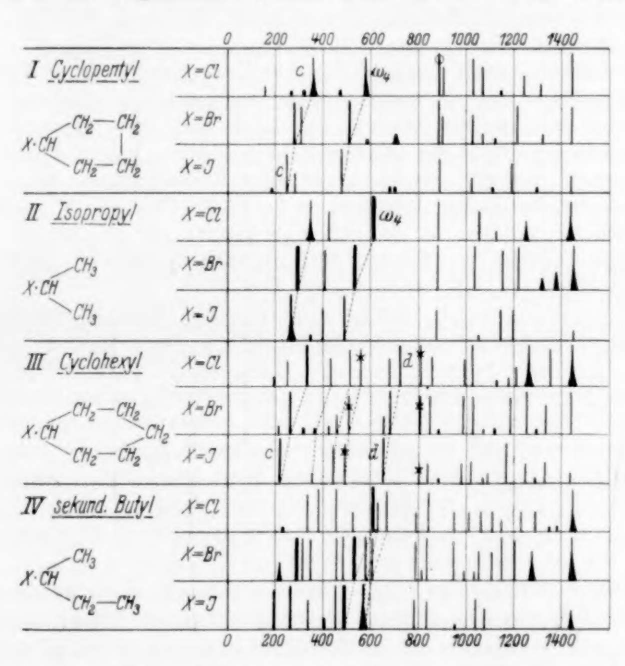


Fig. 2. Spektren von Halogenderivaten mit eindeutiger (I, II) und nicht eindeutiger (III, IV) Molekülform.

Ausbildung verschiedener mehr oder weniger stabiler Formen ermöglicht, kann es beim Cyclohexylderivat die Ungleichartigkeit der *H*-Atome *a* und *b* bei der Sesselform oder die Beweglichkeit der Wannenform sein, auf die die Möglichkeit verschiedener Raumformen zurückführbar ist.

Auf den ganzen Erscheinungskomplex der Schwingungen eines gesättigten oder ungesättigten ebenen Fünfer-Ringes, den der eine von uns (A. W. REITZ) zum Gegenstand eines Spezialstudiums gemacht hat, wird demnächst ausführlich zurückgekommen werden.

Anhang.

1. Cyclopentanon $C_4H_8 \cdot CO$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation. Kp. 129·9° bis 130·0° (Lit. 130°). Bisherige Beobachtungen: Piaux[1]), Bonino-Manzoni[2]). Pl. Nr. 1887, m. F., $t=18$; Pl. Nr. 1888, o. F., $t=12$; *Ugd* s., *Sp* st.; $n=52$.

$\Delta\nu=$ 236 (2b) (*e, c*); 302 (1) (*e*); (442) (2) (*e*); 467 (4) (*k, e, c*); 554 (1) (*e*); 578 (3) (*k, e, c*); 706 (5) (*k, f, e*); 807 (5) (*k, i, e, c*); 888 (9) (*k, i, f, e, c*); 956 (3) (*k, e*); 1022 (6) (*k, e*); 1149 (4) (*k, e*); 1195 (1) (*k, e*); 1228 (3) (*k, e*); 1267 (3b) (*k, e*); 1407 (6) (*k, e*); 1453 (5) (*k, e*); 1733 ± 12 1/2 (6b) (*e*); 2878 (12) (*k, i, e*); 2898 (10b) (*p, k, e*); 2967 (15b) (*q, p, o, k, i, e*).

2. Cyclopentylamin $C_5H_9 \cdot NH_2$. Aus Cyclopentanon (Fraenkel-Landau) und Hydroxylamin wird Cyclopentanonoxim hergestellt, in absolutem Alkohol gelöst und mit metallischem Natrium, das vorher mit Äther gewaschen wurde, zum Amin reduziert. Nach der üblichen Reinigung wird zweimal destilliert. Kp. 106·9° bis 108·3° (Lit. 106° bis 108°). Bisherige Beobachtungen: Keine. Wegen zu starken Untergrundes nur Aufnahme m. F., Pl. Nr. 1901, $t=18$, $n=22$.

$\Delta\nu=$ 163 (2); 203 (0); 533 (2); 597 (1/2); 685 (1); 831 (3); 886 (6); 940 (0); 1014 (4); 1048 (2); 1096 (1); 1200 (1); 1291 (2); 1442 (6); 2866 (4); 2922 (3); 2952 (4); 3309 (0); 3419 (4, *Hg*?); 3479 (1, *Hg*?).

3. Cyclopentanol $C_5H_9 \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.$_{34}$ 56·9° bis 57·4°; Kp. 139·1° bis 140·3° (Lit. 139°; 140·5°). Bisherige Beobachtung: Piaux[3]). Pl. Nr. 1885, m. F., $t=20$; Pl. Nr. 1886, o. F., $t=29$; in letzterem Falle trotz verkleinerter Spaltbreite starker *Ugd*. $n=45$.

$\Delta\nu=$ 165 (0?) (*e*); 290 (0?) (*e*); 438 (1/2) (*e*); 536 (2) (*e*); 588 (0) (*e, c*); 675 (0?) (*e*); 838 (5) (*k, e, c*); 889 (10) (*k, e, c*); 934 (1) (*k, e*); 996 (5) (*k, e*); 1031 (6) (*k, e*); 1059 (4) (*k, e*); 1073 (4) (*k, e*); 1175 (1b) (*k, e*); 1282 (2b) (*k, e*); 1342 (1) (*k, e*); 1444 (8b) (*k, e*); 1474 (1) (*k, e*); 2866 (10b) (*k, i, e*); 2916 (15) (*q, k, i, e*); 2956 (15b) (*q, p, k, i, e*).

4. Methylcyclopentan $C_5H_9 \cdot CH_3$. Die Substanz wurde von Herrn Prof. Seka, dem wir hierfür sehr zu Dank verpflichtet sind, auf folgendem Wege hergestellt: 1 Methylcyclopentanon-3 von Fraenkel-Landau wurde dreimal fraktioniert. Aus der zwischen 140·5° bis 141·5° übergehenden Hauptfraktion wurde das Semicarbazon dargestellt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol den Smp. 184° bis 185° (Lit. 184° bis 185°) zeigte. Es wurde im Bombenrohr mit Natrium-Alkoholat (auf je 8 g Semicarbazon Alkoholat aus 2 g *Na* und je 25 cm³ abs. Alkohol) durch 48stündiges Erhitzen auf 190° bis 200° unter zweimaliger Druckentlastung zersetzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf abgeblasen und der abgeschiedene Kohlenwasserstoff in entsprechender Weise (H_2SO_4, $KMnO_4$, Lauge) gereinigt, zweimal über Natrium destilliert und die Fraktion mit dem Kp. 71·2° bis 71·6° (Lit. 71·5° bis 72·5°) zur Aufnahme verwendet. Bisherige Beobachtung: Canals-Godchot-Cauquil[4]). Die Übereinstimmung ihrer Ergeb-

[1]) Piaux, L., C. R. Acad. Sci. Paris **197** (1933) 1647. [2]) Bonino, G. B. und Manzoni-Ansidei, R., Acad. de Bologna IX/1, 1933/1934. [3]) Piaux, L., C. R. Acad. Sci. Paris **198** (1934) 1496. [4]) Canals, E., Godchot, M. und Cauquil, G., C. R. Acad. Sci. Paris **194** (1932) 1574.

nisse mit den unsrigen lässt zu wünschen über; wir finden fast doppelt soviel Linien. Pl. Nr. 1929, m. F., $t=18$; Pl. Nr. 1930, o. F., verringerte Spaltbreite, $t=27$. *Ugd* s. bis m., *Sp* st.; $n=40$.

$\Delta\nu=218$ (1) (*e*); 292 (2) (*e*); 428 (2) (*k, e, c*); 530 (4) (*k, e, c*); 780 (3b) (*k, e*); 842 (5) (*k, e*); 886 (8) (*k, e*); 978 (4) (*k, e*); 1017 (4) (*k, e*); 1079 (4) (*k, e*); 1204 (2b) (*k*); 1274 (2) (*k*); 1310 (2b) (*k, e*); 1348 (1) (*e*); 1452 (6b) (*k, e*); 2722 (4) (*k*); 2865 (12b) (*p, k, i, e*); 2921 (10b) (*k, i, e*); 2956 (15b) (*q, p, k, i, e*).

5. Cyclopentylmercaptan $C_5H_9 \cdot SH$. Darstellung: In 9·2 g *Mg*-Pulver, ein Körnchen Jod und 50 cm³ absolutem Äther lässt man unter Rühren ein Gemisch von 57 g Cyclopentylbromid und 100 cm³ absolutem Äther im Laufe von 2 Stunden eintropfen. Hierauf fügt man dem Reaktionsgemisch portionenweise 14 g Schwefel zu. Es tritt unter Aufschäumen heftige Reaktion ein; das Turbinieren wird eine Zeitlang fortgesetzt, dann wird mit Salzsäure zersetzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Ausbeute 18% des theoretischen Wertes. Reinigung durch zweimalige Destillation. Kp. 130·0° bis 132·4° (Lit. unbekannt). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 1905, m. F., $t=18$; Pl. Nr. 1906, o. F., verringerte Spaltbreite, $t=20$; *Ugd* m. bis st.; $n=40$.

$\Delta\nu=165$ (0) (*e*); 363 (5b) ($\pm e, c$); 461 (2) ($\pm e, c$); 535 (1) (*e*); 600 (3) (*e, c*); 887 (8) (*k, g, f, e*); 1028 (6) (*k, e*); 1074 (2) (*k, e*); 1237 (2) (*e*); 1274 (2) (*e*); 1306 (2) (*k, e*); 1444 (7) (*k, e*); 2566 (8b) (*q, p, k, i, e*); 2865 (10b) (*k, i, e*); 2910 (8b) (*q, k, e*); 2954 (12b) (*q, p, k, i, e*).

6. Cyclopentylchlorid $C_5H_9 \cdot Cl$. Herstellung: Cyclopentanol wurde bei 0° mit Phosphortrichlorid versetzt, über Nacht stehen gelassen und mit Wasser versetzt; hierauf Wasserdampfdestillation, Waschung mit Na_2CO_3-Lösung und Trocknung mit $CaCl_2$. Reinigung durch zweimalige Destillation. Kp. 114·1° bis 114·9° (Lit. 114·5° bis 115°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 1895, m. F., $t=18$; Pl. Nr. 1898, o. F., $t=12$; *Ugd* s. bis m., *Sp* st.; $n=40$.

$\Delta\nu=162$ (1) (*e*); 265 (1/2) (*e*); 322 (1/2) (*e*); 361 (4b) (*e, c*); 470 (0) (*e*); 582 (4b) ($\pm e, c$); 607 (1) (*e*); 709 (0?) (*e*); 888 (7) (*k, f, e, c*); 905 (3) (*k, e*); 1027 (4) (*k, e*); 1071 (3) (*k, e*); 1141 (1/2) (*k, e*); 1240 (2) (*k, e*); 1311 (1) (*k, e*); 1440 (4) (*k, e*); 2867 (5) (*k, i, e*); 2912 (8b) (*q, o, k, i, e*); 2967 (10b) (*q, o, k, i, e*).

7. Cyclopentylbromid $C_5H_9 \cdot Br$. Präparat I wurde durch Einleiten von Bromwasserstoff in Cyclopentanol hergestellt, und durch zweimalige Destillation, davon einmal unter vermindertem Druck, gereinigt. Kp.$_{33}$ 48·6° bis 48·8°, Kp. 134·6° bis 137·2°; spez. Gewicht 1·370. Die Aufnahmen auf Pl. Nr. 1893, m. F., $t=18$; Pl. Nr. 1894, o. F., $t=12$, waren wegen Lichtempfindlichkeit und zu starken Untergrundes bei Belichtung o. F. trotz mehrfachem Wechsel nicht sehr befriedigend ($n=35$). Präparat II wurde aus Cyclopentanol und Phosphortribromid analog hergestellt wie das unter Nr. 6 beschriebene Chlorderivat; jetzt war Kp.$_{33}$ 47·8° bis 48·2°; Kp. 136·1° bis 138·4° (Lit. Kp. 137° bis 139°). Die Lichtempfindlichkeit war merklich verringert. Pl. Nr. 1899, m. F., $t=18$; Pl. Nr. 1900, o. F., $t=12$; *Ugd* im letzteren Fall immer noch sehr stark. $n=39$. Die Spektren beider Präparate waren identisch. Bisherige Beobachtungen: Keine.

$\Delta\nu=286$ (7) ($f, \pm e, c$); 306 (4) ($\pm e$); 512 (9) (*k, f, e, c*); 581 (0) (*e, c*); 706 (1b) (*k, e*); 882 (6) (*k, e, c*); 898 (3) (*k, e, c*); 1027 (3) (*k, e*); 1064 (1) (*k, e*); 1121

($^1/_2$) (k, e); 1214 (4) (k, e); 1312 (1) (k, e); 1440 (4) (k, e); 2913 (5) (q, k, e); 2966 (8b) (q, p, o, k, e).

8. Cyclopentyljodid $C_5H_9 \cdot J$. Darstellung analog wie die des Chlorderivates. Reinigung durch zweimalige Destillation, darunter einmal bei vermindertem Druck. Kp.$_{12}$ 50·8° bis 51·9°; Kp. 164·1° bis 165·5° (unter Zersetzung). (Lit. 166° bis 167°.) Die ursprünglich farblose Substanz wird auch im gefilterten Licht schnell braun; daher zehnmaliger Wechsel bei Aufnahme auf Pl. Nr. 1904, m. F., erweiterter Spalt, $t = 11$. Kein Ugd, Sp m.; $n = 17$.

$\Delta\nu = 190$ (0) (e, $+a$); 245 (4) (e, c); 280 (2) (e); 475 (6) (e, $c+a$); 678 (0) (e); 690 (0) (e); 885 (3) (e); 1019 (1) (e); 1103 (0) (e); 1192 (3) (e); 1288 (00?) (e); 1436 (1b) (e); 2983 (00?) (e).

Der Versuch, das Spektrum von Cyclopentylcyanid $C_5H_9 \cdot CN$ (hergestellt aus Cyclopentyljodid, Magnesium und Dicyan) aufzunehmen scheiterte an der ausserordentlichen Lichtempfindlichkeit der ursprünglich farblosen Substanz; selbst bei Belichtung nur mit gelbem Licht trat rasche Verfärbung ein.

Ein radioaktives Isotop des Schwefels.

Von

E. Buch Andersen.

(Eingegangen am 7. 3. 36.)

Durch Bestrahlung von Chlor (als Kohlenstofftetrachlorid) mit Neutronen entsteht ein radioaktives Isotop des Schwefels mit einer Halbwertzeit von etwa 80 Tagen. Das radioaktive Schwefelisotop ist für eine vorläufige Untersuchung einiger Reaktionen der Thioschwefelsäure verwendet worden.

Während der letzten Jahre ist es gelungen durch Bestrahlung mit Neutronen oder auf andere Weise radioaktive Isotope der meisten Elemente darzustellen. Auch beim Schwefel hat man induzierte Aktivität festgestellt; es wurde aber gezeigt, dass diese auf die Bildung des Phosphorisotops $_{15}P^{32}$ [1]) zurückzuführen ist. Ein aktives Isotop des Schwefels hat man bisher nicht gefunden. Wegen des chemischen und biologischen Interesses, das mit einem aktiven Schwefelisotop verbunden ist, wurde in diesem Institut eine Untersuchung durchgeführt, um die Möglichkeiten der Bildung eines solchen zu prüfen. Aktivierung wurde nur mit Neutronenbestrahlung (Radiumemanation — Beryllium) probiert, und die Aktivität wurde mittels der früher beschriebenen Röhrenzähleranordnung [2]) gemessen, welche die Beobachtung sehr schwacher Aktivitäten erlaubt.

Dem vorliegenden experimentellen Material zufolge ergeben sich folgende Möglichkeiten für die Bildung eines aktiven Schwefelisotops durch Neutronenbestrahlung:

$$_{16}S^{x} + {}_{0}n^{1} \rightarrow {}_{16}S^{x+1}, \tag{1}$$

$$_{17}Cl^{x} + {}_{0}n^{1} \rightarrow {}_{16}S^{x} + {}_{1}H^{1}, \tag{2}$$

$$_{18}A^{x} + {}_{0}n^{1} \rightarrow {}_{16}S^{x-3} + {}_{2}He^{4}. \tag{3}$$

Schwefelisotope mit den Massenzahlen 32, 33 und 34 sind stabil und Bestandteile des natürlichen Schwefels. Von der Kenntnis der Verhältnisse bei den Nachbarn des Schwefels im periodischen System aus darf man erwarten, dass der Isotop $_{16}S^{35}$ radioaktiv sein wird.

[1]) Fermi, E., Amaldi, E., D'Agostino, O., Rasetti, F. und Segrè, E., Proc. Roy. Soc. London (A) **146** (1934) 483. [2]) Buch Andersen, E., Z. Physik **98** (1936) 597.

Als Ausgangsmaterial für Prozess (1) sollte deshalb wohl nur $_{16}S^{34}$, das schwerste stabile Schwefelisotop, in Betracht kommen können. Dieses macht indessen nur 3% der Gesamtmenge des Elementes aus, und selbst wenn eine Aktivierung bei Neutronenbestrahlung stattfinden sollte, muss man also erwarten, dass die Ausbeute gering sein wird. Es wurde versucht, Schwefelkohlenstoff zu bestrahlen, in welchem etwas elementarer Schwefel gelöst war. Nach der Bestrahlung wurde das Lösungsmittel abdestilliert, und der übriggebliebene freie Schwefel, der die Hauptmenge des eventuell gebildeten aktiven Schwefels enthalten musste, wurde nach Methoden, die unten näher beschrieben werden, von anderen, gleichzeitig gebildeten aktiven Stoffen gereinigt. Nach der Reinigung konnte keine Aktivität des Schwefels nachgewiesen werden.

Bei Argon ist nur das Isotop $_{18}A^{40}$ in solchen Mengen (99·6% des Elementes) vorhanden, dass er für die Herstellung eines aktiven Schwefelisotops in merkbaren Quantitäten in Frage kommt. In diesem Falle würde nach Gleichung (3) $_{16}S^{37}$ gebildet werden. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die mit der Isolierung des aktiven Schwefels in diesem Falle verbunden sind, wurde Prozess (3) vorläufig nicht näher untersucht.

Die besten Möglichkeiten für ein positives Resultat bietet augenscheinlich Prozess (2). 76% des natürlichen Chlors besteht aus dem Isotop $_{17}Cl^{35}$, das zu $_{16}S^{35}$ führen sollte, während 24% des Chlors auf $_{17}Cl^{37}$ entfallen.

Um das Chlor in einigermassen konzentrierter, aber doch bequemer Form bestrahlen zu können, wurde Kohlenstofftetrachlorid verwendet, in dem ein klein wenig freier Schwefel gelöst war. Die Schwefelatome, welche sich aus den Chloratomen bilden, werden bei dem Umwandlungsprozess aus dem CCl_4-Molekül herausgeschleudert und mischen sich mit dem anwesenden elementaren Schwefel, worauf sie mit diesem zusammen gewonnen werden können. Dabei erreicht man zugleich eine bedeutende Konzentration der Aktivität. Nach der Aktivierung wird das Kohlenstofftetrachlorid abdestilliert, und der zurückgebliebene Schwefel muss dann von anderen aktiven Produkten befreit werden. Bei Bestrahlung von Kohlenstoff mit Neutronen werden, soviel man weiss, keine aktiven Stoffe gebildet; von Chlor werden früheren Untersuchungen zufolge teils aktives Chlor mit Halbwertzeiten von 40 bis 50 Minuten und teils aktiver Phosphor mit einer Halbwertzeit von 17 Tagen gebildet. Die Trennung

des Schwefels von diesen Verunreinigungen wurde auf verschiedene Weise erreicht:

a) Der Schwefel wird mit Salpetersäure und Natriumchlorat zu Schwefelsäure oxydiert, die in stark salzsaurer Lösung mit Bariumchlorid gefällt wird. Unter diesen Umständen wird Bariumphosphat nicht gefällt.

b) Wünscht man den gereinigten Schwefel in freien Zustand zu erhalten, löst man den bei der Destillation gebliebenen Rest in Natriumhydroxyd, und aus dieser Lösung wird der Schwefel mit Salzsäure wieder ausgefällt. Dabei bleibt jedoch ein bedeutender Teil des Schwefels (etwa ein Drittel) in der Lösung zurück, kann aber, wie unten beschrieben, auf andere Weise gewonnen werden. Besondere Versuche haben gezeigt, dass eine einmalige Behandlung dieser Art hinreicht, um den Schwefel von aktivem Phosphor zu reinigen.

Es zeigte sich nun, dass man auf diesem Wege radioaktiven Schwefel mit relativ langer Halbwertzeit herstellen kann. Um die Halbwertzeit zu bestimmen und zugleich zu sichern, dass die Aktivität wirklich an die Schwefelatome gebunden ist, wurden drei Proben hergestellt, deren Aktivität während eines längeren Zeitraumes beobachtet wurde.

I. Freier Schwefel. Gereinigt durch zweimalige Lösung in Natriumhydroxyd wie unter b) beschrieben.

II. Freier Schwefel. Einmal in Natriumhydroxyd gelöst und mit Salzsäure gefällt, danach in Natriumsulfit gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt.

III. Bariumsulfat. Aktiver Schwefel wurde zu Schwefelsäure oxydiert und mit Bariumchlorid aus salzsaurer Lösung gefällt. Der Niederschlag wurde danach durch Glühen mit Kohlenstoff reduziert, aus dem Glühungsrest Schwefelwasserstoff entwickelt, der in Natriumhydroxyd eingeleitet wurde, worauf das Sulfid mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und wiederum in salzsaurer Lösung mit Bariumchlorid gefällt wurde.

Diese drei Proben waren alle aktiv und ergaben die gleiche Halbwertzeit von 80 Tagen mit einer geschätzten Unsicherheit von ± 10 Tagen. Es wurde nur eine Halbwertzeit beobachtet. Wie oben erwähnt, darf man vermuten, dass diese dem Isotop ${}_{16}S^{35}$ eigen ist. Mit Sicherheit wird diese Frage entschieden werden können, wenn

es gelingen sollte, $_{16}S^{37}$ aus Argon herzustellen. Art und Energie der ausgesandten Partikeln ist noch nicht untersucht.

Bei der Durchführung chemischer Prozesse wie die oben angeführten ist es unbedingt erforderlich, sich durch Blindversuche mit unbestrahltem Material davon zu überzeugen, dass nicht mit den verwendeten Chemikalien zusammen radioaktive Verunreinigungen hineingebracht werden. Zahlreiche gewöhnliche Stoffe sind radioaktiv verunreinigt, und die Garantie der Fabriken für chemische Reinheit im gewöhnlichen Sinne gibt keine Garantie für radioaktive Reinheit[1]). Bei der Arbeit mit Stoffen von so langer Halbwertzeit wie der des Schwefels sind diese Vorsichtsmassregeln besonders notwendig, da man erst nach längerer Zeit in der Abnahme der Aktivität ein sicheres Mass hat für den Teil der beobachteten Aktivität, der wirklich dem synthetisch hergestellten radioaktiven Stoff zu verdanken ist. Die Verwendung von Kaliumverbindungen ist z. B. nicht empfehlenswert. Bei den hier besprochenen Messungen wurden Stoffmengen von 50 bis 500 mg benutzt, und die Aktivität von 1 bis 2 mg Kalium ist noch merkbar.

Jede der bisher gewonnenen Portionen von aktivem Schwefel ist mittels einer einzelnen Probe Emanation mit einer Anfangsstärke von etwa 100 Millicuries hergestellt worden. Unter diesen Umständen ist die günstigste Aktivierungszeit 17 Tage. Stärkere Aktivierung kann natürlich durch Benutzung mehrerer Portionen Emanation oder durch Anwendung einer konstanten Neutronenquelle (Radium-Beryllium) erreicht werden. Im letzteren Falle erhält man die (beinahe) maximale Aktivierung erst nach 1 Jahre Neutronenbestrahlung.

Wegen der langen Halbwertzeit ist das radioaktive Schwefelisotop vorzüglich für chemische und biologische Untersuchungen geeignet. Im hiesigen Institut wurde eine Untersuchung über die Reaktionen der Thioschwefelsäure begonnen, über die hier als Beispiele und rein vorläufig folgendes mitgeteilt sei.

Natriumthiosulfat wurde durch Lösung von aktivem Schwefel in der berechneten Menge inaktiven Natriumsulfits hergestellt. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure sauer gemacht, und das freigewordene Schwefeldioxyd mittels eines Stickstoffstromes aus-

[1]) Da allmählich die synthetische Aktivität in steigendem Masse bei chemischen und biologischen Arbeiten Anwendung findet, und die Empfindlichkeit der Messmethoden erhöht wird, wäre es wünschenswert, dass die chemischen Fabriken Präparate mit Garantie für radioaktive Reinheit liefern könnten.

gelüftet und in alkalisches Wasserstoffsuperoxyd eingeleitet, worauf der Schwefel hier als Bariumsulfat gefällt wurde. Der aus der ursprünglichen Lösung ausgeschiedene freie Schwefel wurde ausgewaschen und getrocknet. Aktivitätsmessungen zeigten dann, dass sich der Hauptteil der Aktivität bei der Schwefelfraktion fand (die, wie oben beschrieben, zur Bestimmung der Halbwertzeit verwendet wurde). Die Schwefeldioxydfraktion schien aber auch eine merkbare Aktivität zu besitzen, die vermutlich von einer Umsetzung über Polythionsäuren herrührt, da ja die Auslüftung des Schwefeldioxydes eine gewisse Zeit erfordert.

Ein anderer Versuch ging darauf aus, die Hydrolyse des Silberthiosulfats zu untersuchen. Aktiver Schwefel wurde wieder in inaktivem Natriumsulfit gelöst, und diese Lösung mit einem geringen Überschuss von Silbernitrat gefällt. Lösung und Niederschlag wurden zusammen gekocht, wobei letzterer zu Silbersulfid und Schwefelsäure hydrolysierte. Nach dieser Reaktion war die Aktivität im Sulfidniederschlag gesammelt, es liess sich keine Aktivität in der Schwefelsäurefraktion feststellen. Bezeichnet man aktiven Schwefel mit S^*, so kann man die letzten Prozesse in folgender Weise schreiben:

$$Na_2SO_3 + S^* \rightarrow Na_2S^*SO_3$$
$$Na_2S^*SO_3 + 2\,AgNO_3 \rightarrow Ag_2S^*SO_3 + 2\,NaNO_3$$
$$Ag_2S^*SO_3 + H_2O \rightarrow Ag_2S^* + H_2SO_4.$$

Diese Resultate zeigen, dass bei der Thiosulfatbildung auf die angegebene Weise keine merkbare Auswechslung zwischen den zwei Schwefelatomen des Thiosulfates stattfindet, was mit anderen Erfahrungen im Einklang ist. (Z. B. bildet sich Selenosulfat beim Lösen von Selen in Sulfit, während Schwefel nicht mit Selenit reagiert.) Bei der Spaltung von Thioschwefelsäure in saurer Lösung scheint dagegen eine langsame Auswechselung stattfinden zu können. Diese und andere Verhältnisse bei den Säuren des Schwefels sollen Gegenstand nährerer Untersuchungen gemacht werden. Hoffentlich wird es auch gelingen, aktiven Schwefel in biologisch wichtige Schwefelverbindungen einzuführen, so dass man auf diesem Wege ihr Schicksal im Organismus verfolgen kann, wie es schon mit der aktiven Phosphorsäure gelungen ist.

Wegen der langen Halbwertzeit lässt sich dieselbe aktive Schwefelmenge zu mehreren Versuchen benutzen. Reinigung und Wiedergewinnung des aktiven Schwefels in freiem Zustand kann in folgender

Weise durchgeführt werden. Aktive Schwefelverbindungen von früheren Versuchen werden zu Sulfat oxydiert und mit Barium gefällt, das Bariumsulfat zu Sulfid reduziert, daraus Schwefelwasserstoff entwickelt, der in einer Lösung von Jod, Natriumferricyanid oder ähnlichen Oxydationsmitteln geleitet wird. Durch solche Prozesse kann auch der bei dem oben beschriebenen Reinigungsprozess b) in der Lösung zurückgebliebene Schwefel gewonnen werden.

Die bei diesen Untersuchungen benutzte Radiumemanation ist durch die radiologische Abteilung des hiesigen Städtischen Hospitals freundlichst von der Radiumstation in Kopenhagen zur Verfügung gestellt worden, wofür ich deren Direktion und Herrn Oberarzt Dr. med. Carl Krebs meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Aarhus (Dänemark), Physikalisches Institut der Universität.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 36. 1200.